

N^o D'ORDRE

93

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

濤 爲 劉

LIOU Oui-tao

(Lyeou Wei-thao)

1^{re} THÈSE : Recherches sur les équilibres entre les sulfates Co^{III} aquopentammoniques
et diaquotétrammoniques et leurs solutions sulfuriques

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté

Soutenues le *Novembre 1929* devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD.

J. THOVERT.

M. AUMÉRAS.

LYON

Imprimerie BOSC Frères & RIOU

42, Quai Gailleton, 42

1929

RECHERCHES sur les ÉQUILIBRES entre les SULFATES Co^{III}
AQUOPENTAMMONIQUES et DIAQUOTÉTRAMMONIQUES
et leurs SOLUTIONS SULFURIQUES



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N^o D'ORDRE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

濤 爲 劉

LIOU Oui-tao

(Lyeou Wei-thao)

1^{re} THÈSE : Recherches sur les équilibres entre les sulfates Co^{III} aquopentammoniques
et diaquotétrammoniques et leurs solutions sulfuriques

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté

Soutenues le Novembre 1929 devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD.

J. THOVERT.

M. AUMÉRAS.

LYON

Imprimerie BOSC Frères & RIOU

42, Quai Gailleton, 42

1929

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. GRIGNARD, O., ✱, 🌿 I., ✕, P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale.*

Assesseur

M. KœHLER, O., ✱, 🌿 I., ✕, Correspondant de l'Institut.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O., ✱, 🌿 I.;
GÉRARD, O., ✱, 🌿 I., ✕ C.; RIGOLLOT, ✱, 🌿 I.;
VAUTIER, 🌿 I., LE VAVASSEUR, ✱, 🌿 I.;
OFFRET, ✱, 🌿 I., ✕.
COUTURIER, ✱, 🌿 I., ✕.

Professeurs titulaires

MM. GRIGNARD, O., ✱, 🌿 I., ✕, P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale.*
KœHLER, O., ✱, 🌿 I., ✕, Correspondant de l'Institut, *Zoologie.*
DULAC, ✱, 🌿 I., *Calcul différentiel et intégral.*
MASCART, ✱, 🌿 I., ✕, *Astronomie physique.*
SIRE, 🌿 I., ✕, *Mécanique rationnelle et appliquée.*
MEUNIER, ✱, 🌿 I., *Chimie industrielle.*
BEAUVERIE, ✱, 🌿 I., ✕, *Botanique.*
THOVERT, ✱, 🌿 I., ✕, *Physique.*
CARDOT, 🌿 I., *Physiologie générale et comparée.*
VANEY, ✱, 🌿 I., *Zoologie.*
LONGCHAMBON, ✱, 🌿 I., *Minéralogie théorique et appliquée.*
LOCQUIN, ✱, 🌿 I., *Chimie générale.*
ROMAN, 🌿 I., *Géologie.*

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. DOUIN, 🌿, *Botanique.*
DÉJARDIN, 🌿, *Physique.*
LEMARCHAND, 🌿 I., *Chimie industrielle.*

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. EYRAUD, 🌿, *Mathématiques.*
AUMÉRAS, *Chimie physique.*
FROMAGEOT, *Chimie agricole.*
BONNET, 🌿 I., *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
MAYET, ✱, 🌿 I., *Anthropologie.*
PELOSSE, 🌿 I., *Sériciculture.*
DONCIEUX, 🌿 I., P. C. N., *supérieur.*
SEYEWETZ, ✱, 🌿 I., *Matières colorantes artificielles.*



Secrétaire

M^{me} NÉTIEN, 🌿.

A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

Faible témoignage d'affection.

A MON MAITRE

M. LE PROFESSEUR JOB

*Professeur de chimie générale à la Faculté des Sciences
de Lyon.*

Hommage de profonde reconnaissance.

A TOUS LES FONDATEURS
DE L'INSTITUT FRANCO-CHINOIS

RECHERCHES sur les EQUILIBRES entre les SULFATES Co^{III}
 AQUOPENTAMMONIQUES et DIAQUOTÉTRAMMONIQUES
 et leurs SOLUTIONS SULFURIQUES

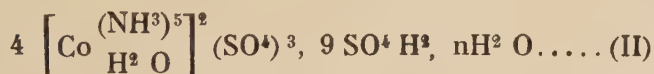
INTRODUCTION

Au cours de ses recherches sur les cobaltammines, M. P. Job a été amené à étudier rapidement la solubilité du sulfate roséo pentammine dans des solutions sulfuriques de différentes concentrations. Une étude du même genre a été entreprise postérieurement par Benrath et Würzburger. Il m'a semblé intéressant de la reprendre d'une façon plus approfondie, d'autant plus que deux questions importantes restaient à résoudre.

En effet, parmi les différents sels préparés par M. P. Job, il en existe un auquel il a attribué la formule:



et dont l'aspect est très analogue à celui d'un sel (1) préparé antérieurement par Jorgensen et auquel cet auteur attribue la formule:



(1) *Journal Prakt Chem.* 31,49, 1885.

Enfin, Benrath et Würzburger décrivent un sel acide de formule :



Il est facile de se rendre compte que ces trois formules correspondent à des compositions très voisines, et l'on est en droit de se demander si les trois sels précédents constituent trois espèces distinctes, ou s'ils ne forment pas un seul et même corps, les formules différentes obtenues par les auteurs provenant d'erreurs expérimentales.

Une seconde difficulté se présente dans l'étude de la cristallisation des solutions sulfuriques de sulfate roséo.

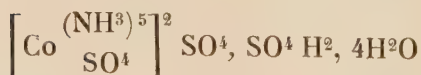
« Les solutions de sulfates roséo contenant environ 2 molécules d'acide sulfurique libre par litre, laissent cristalliser des mélanges de deux sels, le sulfate roséo monoacide :



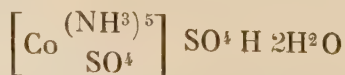
ou



et le sulfate purpuréo monoacide :



ou



« Il ne m'a été possible d'obtenir séparément l'un

de ces deux corps à l'exclusion de l'autre, ni en variant la concentration de la solution en acide sulfurique, ni en modifiant la température (de 0 à 30 degrés environ), ni même en amorçant la cristallisation d'une solution saturée de sulfate monoacide avec l'un ou l'autre sel aussi pur que possible.

« Il semble donc exister une série de concentrations en acide sulfurique et une série de températures pour lesquelles les solutions de sulfate roséo sont en équilibre avec les deux sels acides roséo et purpuréo. Le système eau, acide sulfurique, sulfates acides serait donc bivariant; si c'est le nombre de ses constituants indépendant et φ le nombre de ses phases, la règle des phases exige que: $C+2-\varphi=2$. Or, le nombre des constituants indépendants est égal à 3 et le nombre des phases (vapeur, solution, deux sels solides) à 4. L'expérience paraît être en désaccord avec la règle des phases... » (1).

C'est pour essayer de lever ces deux difficultés que nous avons entrepris ce travail. Il nous a enfin paru intéressant d'étendre au sulfate diaquotétrammonique les recherches effectuées sur le sulfate aquopentammonique.

Ces recherches ont été poursuivies au laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon. Qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur le Professeur Job toute ma reconnaissance pour les précieux conseils qu'il m'a donnés et pour la bienveillance qu'il n'a cessé de me témoigner. Aux moments

(1) P. Job, *Thèse Paris* (1921), page 79.

où les résultats de mon travail paraissaient les plus décevants, il a toujours su m'encourager et m'aider à vaincre toutes les difficultés.

Je tiens à adresser également à M. le Directeur Grignard, membre de l'Institut, mes hommages respectueux et à lui témoigner ma vive gratitude pour l'accueil cordial qu'il m'a réservé.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Nous avons vu que les 3 formules (1) I, II et III ont été vraisemblablement attribuées à un seul et même corps. Pour expliquer la légère différence de leur composition, on peut émettre les deux hypothèses suivantes :

1° Il y a équilibre entre les eaux mères et les cristaux. Dans ce cas, il peut y avoir 3 possibilités :

a) Il y a 3 corps définis et distincts dont chacun correspond à l'une des trois formules (I), (II) et (III).

b) Il n'y a qu'un seul sel défini. Pour expliquer la discordance des résultats d'analyse, il serait absurde de penser qu'elle vient du dosage du radical sulfurique ou du cobalt; les méthodes employées pour leur dosage sont trop précises pour que les erreurs soient apprécia-

(1) Formules signalées dans l'introduction.

bles. Il faut donc chercher les erreurs dans les opérations qu'on a fait subir aux sels avant leur analyse, ce qui conduit à penser au lavage, la seule opération préalable. Le lavage plus ou moins prolongé pourrait très bien enlever plus ou moins l'acide de constitution. En effet, le sel de Jorgensen a été recueilli dans l'alcool absolu (1) et celui de M. Job a subi le lavage de l'éther (2). Quant au sel de Würzburger et Benrath, on n'a rien signalé en ce qui concerne cette opération. Mais leur sel étant recueilli en présence des eaux mères, si l'on voulait s'en débarrasser le plus possible, le lavage deviendrait l'opération indispensable. D'ailleurs, ce fait assez évident n'a pas échappé à M. Job qui a fait la remarque suivante :

« Si l'on se contente de recueillir le sel tel qu'il s'est déposé et de le sécher, il entraîne toujours une certaine quantité d'acide sulfurique et les nombres trouvés, soit pour l'acide sulfurique libre, soit pour l'acide sulfurique total, sont trop forts. Si on les lave soigneusement à l'éther, la plus grande partie de l'acide sulfurique entraîné est éliminée et les analyses donnent, soit les nombres théoriques, soit des proportions d'acide sulfurique à peine plus élevées. Si au contraire on les lave assez longtemps à l'alcool, on obtient des nombres trop faibles. Il n'est guère possible de démontrer que l'espèce chimique, ou, si l'on veut, que la phase solide formée au sein de la solution a bien la formule que nous lui donnons. C'est par hypothèse que nous affirmons que l'acide contenu dans le sel solide doit être en propor-

(1) *J. Prankt Chemie*, 31, 49, 1885.

(2) *Thèse* (P. Job), p. 83.

tions moléculaires, et comme l'analyse nous fournit, en fait, des compositions très voisines, nous adoptons cette formule simple comme si elle nous était donnée réellement par l'expérience. »

c) Il n'y a pas de sels définis et ce qui se trouve en équilibre avec les eaux mères, ce sont des sels mixtes. A chaque concentration correspond une et une seule espèce de sel mixte de composition déterminée qui varie avec la concentration. Les sels de trois auteurs ne sont que des sels mixtes, et comme les eaux mères dans lesquelles ils ont recueilli leurs sels n'ont pas exactement la même concentration, il en résulte la différence de composition de ces sels.

2° Il n'y a pas équilibre entre les eaux mères et les cristaux.

En analysant un sel pour en déterminer la composition, on doit admettre tout d'abord qu'il est à l'état pur. Or, si l'on ne possède pas un moyen sûr de contrôler l'équilibre entre les eaux mères et les cristaux, comment peut-on affirmer la pureté de ces derniers? Le mode de préparation du sel de Jorgensen étant quelconque, il est impossible d'en garantir la pureté. Quant au sel de M. Job, on ne sait pas non plus s'il était en équilibre avec son eau mère au moment où on le recueillit. Car en cours d'évaporation, la concentration de l'eau mère varie constamment, si l'intervalle de concentration correspondant à chaque sel défini est très petit, on peut avoir la coexistence de plusieurs sels qui se sont déposés successivement et qui n'ont pas encore eu le temps de se mettre en équilibre.

Le même raisonnement conduit à douter de la pureté

du corps de fond de Würzberger et Benrath. On ignore la durée d'agitation qu'il faut pour que l'équilibre s'établisse et la constance de densité et même de composition de l'eau mère ne prouve rien si l'équilibre s'établit lentement.

Toutes ces hypothèses sont également possibles. Pour savoir laquelle correspond à la vérité, on doit les soumettre aux vérifications expérimentales. Pour cela, on a pensé à l'emploi de la méthode des restes, qui, comme on le verra dans le chapitre suivant, est la seule méthode permettant de trancher cette question. En effet, on ne peut plus songer à séparer simplement les cristaux de leurs eaux mères, les laver et les analyser pour déterminer leur composition. Quelles que soient les précautions qu'on puisse prendre, on ne pourrait se mettre à l'abri des critiques citées précédemment. La méthode des restes est, au contraire, un procédé très général, non seulement elle constitue un moyen très précieux de contrôler l'établissement de l'équilibre, mais elle permet aussi de résoudre le problème de la détermination des formules des composés ternaires non isolables.

CHAPITRE II

METHODE DES RESTES (1)

Considérons un système de 3 corps qui peuvent se combiner les uns avec les autres, par exemple, deux sels (A et B) et l'eau.

Si, lorsque l'équilibre est atteint, il y a 4 phases en présence (vapeur, solution, et 2 phases solides), le système est monovariant. En effet, d'après la loi des phases

$$V=C+2-\varphi$$

le nombre des constituants indépendants étant égal à 3, et le nombre de phases 4, on a

$$V=3+2-4=1$$

Si, en outre, les deux composants A et B peuvent se combiner avec l'eau en donnant un sel double $A B_p (H^2O)_\alpha$ que nous désignons par D_α à chaque tem-

(1) Schreinemakers, Zeit. phys. II (1893), 81.

On voit bien que tandis que dans les équilibres monovariants A, B, D et E, la solution possède à chaque température une composition déterminée, il n'en est pas de même dans I, II et III.

Pour la représentation graphique, on désigne par X et Y le nombre de molécules de A et de B qui sont dissoutes dans 100 molécules d'eau. Si la solution ne contient que A, le point représentatif est sur l'axe X, si elle ne contient que B, il est sur l'axe de Y (Fig. I). Les points a, b, d, e représentent les compositions des solutions des équilibres A, B, D, E tandis que les courbes I, II, III représentent celles correspondant aux cas I, II et III.

On peut aussi représenter la composition du sel double $A B_p (H^2O)_\alpha$ par un point sur la figure. Pour cela, on remarque que pour 100 molécules d'eau, il y a $\frac{100}{\alpha}$ mol. A et $\frac{100 p}{\alpha}$ mol. B. Les coordonnées du point représentatif sont alors :

$$x = \frac{100}{\alpha} \quad , \quad y = \frac{100 p}{\alpha}$$

Le point S se trouve sur la droite de l'équation $Y=pX$. Si le sel double est anhydre $A B_p (H^2O)_\alpha$, S est à l'infini sur la droite Op.

On peut de même représenter la composition du sel hydraté de A ($A [H^2O]_\beta$) ou de B ($B [H^2O]_\beta$). Pour $A [H^2O]_\beta$ le point représentatif est S_1 ($OS_1 = \frac{100}{\beta}$). Quand le sel est anhydre S_1 est rejeté à l'infini sur oX. De même $B [H^2O]_\beta$ est représenté par S_2 sur OY.

Ceci posé, on va examiner les 2 cas suivants:

a) Un seul sel double comme phase solide. La composition de la solution en équilibre est représentée par l'isotherme II (Fig. I). Soit q un point sur II qui représente la composition de la solution à une température donnée, contenant a mol. H₂O, x mol. A, et y mol. B. Un changement de température ne peut produire que 2 transformations.

1° Dissolution ou dépôt de n mol. de sel double D_z.

2° Evaporation ou condensation de n₁ mol. d'eau.

Si l'on admèt que l'espace libre au-dessus de la solution est suffisamment petite pour que la quantité de solution évaporée soit négligeable, M₁=0, après l'élévation de température, la composition de la solution devient alors:

(a + n_z) mol. H₂O + (x + n) mol. A + A (y + n_p) mol. B.

Autrement dit, dans a mol. d'eau on a dissout

$$\frac{a(x+n)}{a+nz} \text{ mol. A et } \frac{a(y+np)}{a+nz} \text{ mol. B}$$

La nouvelle solution est représentée par un point r dont les coordonnées sont

$$X = \frac{a(x+n)}{a+nz} \dots (1) \quad Y = \frac{a(y+np)}{a+nz} \dots (2)$$

par élimination de n entre (1) et (2), on a

$$Y = \frac{ap + \alpha y}{a - \alpha x} X + \frac{a(y - px)}{a - \alpha x} \dots (3)$$

C'est l'équation d'une droite sur laquelle r se déplace lorsque l'on fait varier n.

De plus, le point représentatif s du sel double se trouve sur qr , car ses coordonnées

$$x_1 = \frac{a}{\alpha} \quad , \quad y_1 = \frac{a p}{\alpha}$$

satisfont à l'équation (3).

Si le sel est anhydre, le point s est rejeté à l'infini sur OP .

Dans le cas où on refroidit la solution, le même raisonnement s'applique, s se déplace sur qs en sens inverse.

b) La phase est un des 2 composants A (hydraté ou non) ou B (hydraté ou non).

Elevons la température pour que n mol. de $A[H^2O]_\alpha$ se dissolvent. Le même raisonnement que le précédent nous conduit à représenter la nouvelle composition de la solution par un point g (Fig. I), dont les coordonnées sont:

$$X = \frac{a(x+n)}{a+n\alpha} \dots (4) \quad Y = \frac{a y}{a+n y} \dots (5)$$

L'élimination de n entre (4) et (5) nous donne

$$(a-\alpha x) Y + ay X = ay \quad (6)$$

Cette droite passe par un point s_1 , sur OX , qui représente la composition du sel hydraté $A (H^2O)_\alpha$.

De même si la phase solide est le sel hydraté $B (H^2O)_\beta$, on a une droite qui passe par le point S_2 , représentant la composition de $B (H^2O)_\beta$.

La méthode des restes est la conséquence de ce que l'on vient de décrire. Voici en quoi elle consiste.

Supposons qu'il s'agisse de déterminer la composi-

tion d'un sel double $D\alpha$ en équilibre avec ses eaux mères. Considérons-en une, et déterminons sa composition par analyse, soit q son point représentatif. Puis prélevons une certaine quantité de sel solide mélangé à une proportion quelconque de solution. Analysons le tout pour déterminer sa composition représentée par r . On voit que c'est le même que si la même quantité de sel est dissoute par suite d'une élévation de température. On trace la droite qr qui passe nécessairement par le point S représentant la composition de $D\alpha$. « Pour déterminer la position de ce point, il suffit d'analyser un certain nombre de solutions saturées de compositions différentes et « les restes correspondants », on porte les points ainsi obtenus sur le diagramme, on joint 2 à 2 par des droites. Elles concourent toutes au même point S ». On remarque que la position de la droite est d'autant mieux déterminée que le point q se trouve plus éloigné du point r .

Dans ce qui précède, on a employé pour représenter les compositions de solution et de sel, le système rectangulaire. Rien ne change si le système est triangulaire. Dans la suite de cet exposé on ne se servira que de cette dernière représentation.

On voit facilement que cette méthode nous permet de soumettre toutes les hypothèses du chapitre I aux vérifications expérimentales et de choisir celle qui correspond à la réalité. En effet:

1. S'il existe 3 corps distincts, on aura 3 groupes de droites qui concourent en 3 points représentant leur composition.

2. S'il n'existe qu'un seul et même corps défini, elles concourront toutes en un seul point.

3. S'il s'agit d'une série de sels mixtes, il n'existe pas de point commun à plus de deux droites.

CHAPITRE III

PREPARATION DES SULFATES Co^{III} AQUOPENTAMMONIQUE et AQUOTETRAMMONIQUE DOSAGE DES IONS SULFURIQUES LIBRES ET DISSIMULES

a) SULFATE ROSÉO TÉTRAMMINE NEUTRE.

On trouve tous les documents détaillés concernant sa composition, sa constitution et ses propriétés, etc., dans la thèse de M. Job (1); on ne parlera ici que de sa préparation qui présente quelquefois des difficultés au point de vue du rendement.

Il existe plusieurs méthodes (2) indiquées par Jorgensen pour la préparation de ce sel. On a indiqué que la méthode préférable est de passer par l'intermédiaire du chlorure purpuréo $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)^5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}_2$. On dissout ce dernier dans l'ammoniaque étendue en obtenant une

(1) P. Job, *Thèse* (1921), chap. iv.

(2) *Journal Für Prakt Chemie*, 31, 49, 1885.

solution rouge foncée. Avec cette solution on peut obtenir le sulfate par deux voies différentes: ou bien on l'obtient directement par addition d'acide sulfurique dans la solution après avoir éliminé l'ammoniaque en excès par un courant d'air, on le précipite ensuite par l'alcool. Ou bien on transforme, tout d'abord, en neutralisant la solution basique par l'acide oxalique, le chlorure rosé en oxalate $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right] \text{C}^2\text{O}^4 + \text{H}^2\text{O}$ qui se précipite, et on obtient ensuite le sulfate en dissolvant l'oxalate dans l'acide sulfurique étendu. Il suffit alors d'y ajouter une quantité convenable d'alcool pour que le sel se dépose.

Les difficultés que nous avons rencontrées se trouvent dans la dissolution du chlorure purpuré dans l'ammoniaque. La concentration de l'ammoniaque indiquée est 2 % (1). Mais avec cette concentration, le chlorure se dissout très mal, même quand on le chauffe pendant longtemps au bain-marie. Si l'on y ajoute de l'ammoniaque jusqu'à 15 %, la solution obtenue reste rouge foncé sans être précipitée complètement par l'acide oxalique; le rendement est très mauvais. Ayant besoin des quantités considérables de ce corps, j'ai eu l'occasion de répéter cette même opération au moins une trentaine de fois. Les expériences montrent que la meilleure concentration de l'ammoniaque est 10 % environ. Il reste toujours une quantité plus ou moins grande de sel qui ne se dissout pas. Ce sont évidemment des sels cobaltiques autres que le chlorure purpuré. La quantité de ces impuretés semble dépen-

(1) *Zeit für Anorg Chem.*, 17, 455 (1898).

dre de la durée de l'oxydation par le courant d'air, qu'on effectue au cours de la préparation de chlorure purpuréo, il vaut mieux prolonger d'une heure ou deux la durée indiquée (4 ou 5 heures).

Je signale également qu'il est très long d'éliminer le chlorure d'ammoniaque du chlorure purpuréo si l'on filtre immédiatement après l'addition d'acide chlorhydrique concentré (1). Il faut attendre un jour à peu près pour que la plus grande partie de NH_4Cl ait le temps de cristalliser en formant une croûte qu'on enlève avec une pince.

b) SULFATE TÉTRAMMINE NEUTRE.

Sa préparation est plus facile que celle du sulfate de pentammine; il suffit de dissoudre le sulfate carbonato tétrammine $\left[\text{Co} \begin{pmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{pmatrix}^5 \right] \text{SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ dans l'acide sulfurique étendu et de précipiter ensuite par l'alcool. La seule précaution qu'on doit prendre, c'est que la précipitation par l'alcool doit être très ménagée, sinon la solution devient visqueuse sans être précipitée.

Quant au sulfate carbonato (2), il s'obtient facilement. On dissout du chlorure cobalteux dans l'acide sulfurique, on y ajoute une solution ammoniacale de carbonate d'ammoniaque (pour 20 gr. de CoCO_3 , il faut 250 cm^3 d' NH_3 , 100 grammes de $\text{Co}^{+2}(\text{NH}_4)_2$ et 500 cm^3 d'eau), puis on y fait passer un courant d'air pendant quelques heures. Il ne reste qu'à évaporer la solution rouge foncé jusqu'à ce qu'elle soit bien concentrée. On

(1) *Zeit. Anorg. Chem.* 17, 455 (1898).

(2) *Ber d. deutsch Chem. Ges.*, 10, 1457.

laisse refroidir lentement la solution et le sel carbonate cristallise sous forme de longues aiguilles.

c) DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE TOTAL.

Pour doser les radicaux totaux d'acide sulfurique d'un sel complexe de constitution quelconque, la méthode la plus précise est celle de précipitation par le chlorure de baryum. On sait que pour que les précipités de So^4 Ba ne soient pas trop fins, on doit effectuer la précipitation à l'ébullition. A cette température, quelle que soit la constitution du sel complexe dont on est parti, tous les radicaux sulfuriques précipitent, car dans ces conditions les équilibres s'établissent facilement et rapidement. Il est nécessaire d'extraire le cobalt le premier; si on dose directement le So^4 dans la solution de sel, les nombres trouvés sont toujours trop forts.

Cette méthode est très précise, on doit l'employer chaque fois qu'on veut une analyse exacte. Son seul inconvénient est qu'elle demande un temps assez long et une quantité de sel assez considérable (1 ou 2 grammes). D'ailleurs elle ne nous renseigne en rien sur la fonction du radical sulfurique, par exemple, elle est incapable de distinguer le So^4 libre du So^4 dissimulé dans le sel. On verra dans le chapitre suivant comment, en appliquant la méthode de conductibilité électrique, M. Job a pu non seulement doser rapidement le sel complexe, mais recueillir aussi des renseignements précieux sur sa constitution.

on perce le filtre et rassemble tout le précipité dans un vase de Bohème; on étend d'eau, ajoute une goutte de phtaléine de phénol et titre à chaud avec une solution décinormale de soude ». Pour le tétrammine, il faut le doser à 0°. M. Job a indiqué que les résultats du dosage sont indépendants de la durée de l'opération. Mes expériences l'ont confirmé. Cependant, si l'on prolonge trop longtemps l'opération, les nombres trouvés seront un petit peu trop forts. Ceci s'explique, car même à zéro degré, le radical sulfurique dissimulé a toujours tendance à sortir du radical complexe.

e) DOSAGE DU COBALT.

On emploie la méthode classique de l'électrolyse, qui est très précise; on le dose facilement à 0,50 % près. Avec une anode tournante, la durée de l'opération est, en moyenne, 1 h. 1/2 à 2 heures pour le dosage de 1,5 à 2 grammes de sel.

CHAPITRE IV

APPLICATION DE LA METHODE DES CONDUCTIBILITES A L'ETUDE DES SULFATES DE COBALTAMMINES

On verra dans la suite de cet exposé que j'ai toujours eu recours à la méthode des conductibilités pour l'analyse qualitative, le dosage rapide et l'étude de la constitution des sels que j'ai préparés. Je juge donc indispensable d'en rappeler les principes fondamentaux; on trouvera les détails dans la thèse de M. Job (1), qui fut le premier à penser à l'employer à cet effet.

On sait qu'en modifiant la méthode de Daniel Berthelot (2), Dutoit a mis au point une méthode qui permet « une étude rapide de la composition du sel à analyser et peut dans certains cas, donner des indications intéressantes sur sa constitution. Cette méthode ne doit

(1) P. JOB, *thèse*, chap. 1.

(2) *Annales de chimie et de physique*, 6^e série, t. xxiv, 1891.

d'ailleurs exiger que 1 décigramme environ de substance; elle consiste à suivre la conductibilité électrique d'une solution du sel à étudier, à laquelle on ajoute progressivement un volume croissant d'une solution convenablement choisie. L'examen de la courbe obtenue en portant en ordonnées la conductibilité mesurée et en abscisses les quantités de réactif ajoutées, permet assez souvent de déterminer la composition du sel. En particulier, si le réactif précipite la solution primitive, il arrive fréquemment que cette solution présente un point anguleux correspondant à la précipitation totale».

Cette méthode, appliquée à l'étude des sels de cobaltammines se trouve particulièrement féconde. C'est avec cette méthode et en choisissant, comme solution précipitante, la solution de baryte que M. Job a pu obtenir une analyse approchée d'un assez grand nombre de sulfates différents de cobaltammines, et acquérir des données intéressantes sur leur constitution. De plus, cette méthode est très précieuse pour leur analyse qualitative, car l'aspect de la courbe obtenue par la mesure de conductibilité est absolument caractéristique pour chaque sel. Voilà comment on opère.

Les électrodes employées sont mobiles. « Ce sont deux disques de platine de 1 centimètre environ. Ces disques sont fixés verticalement par une baguette de verre contenant du mercure et réunis par une baguette de verre horizontale. Enfin, une tige de verre verticale portant des bras horizontaux permet de saisir l'appareil et de le placer dans un récipient quelconque, les bras horizontaux reposant sur le bord du récipient ». Au moyen d'une burette de 2 centimètres cubes (graduée

en centièmes de cm^3), on verse, dixième de centimètre cube par dixième de centimètre cube, une solution de baryte (contenant en général $1/10$ de mol. de baryte par litre environ) dans la solution à analyser, qui contient quelques centigrammes de sel dans 200 cm^3 d'eau distillée. « Avant chaque lecture, on retire les électrodes, on les égoutte en les touchant avec une baguette de verre qui sert d'agitateur. On verse un dixième de centimètre cube de solution de baryte, on agite et replace les électrodes, puis on mesure la résistance électrique par la méthode classique du téléphone ».

Constitution de sulfates roséopentammines neutre et acide.

Si l'on suit la variation de la conductibilité électrique du mélange de baryte et de solution du sel, et que l'on construise la courbe indiquant cette variation en fonction du volume de baryte ajouté, on obtient une courbe de la forme suivante:

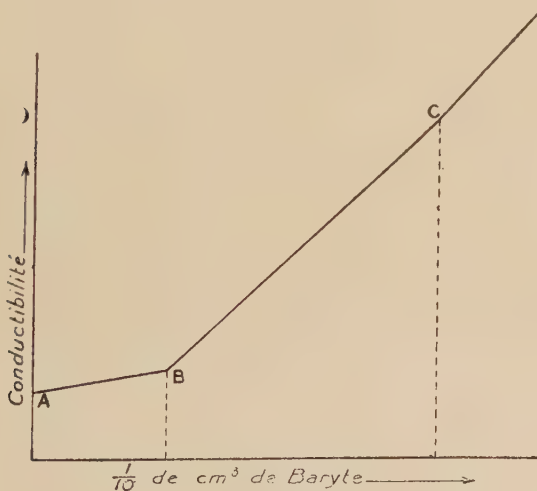
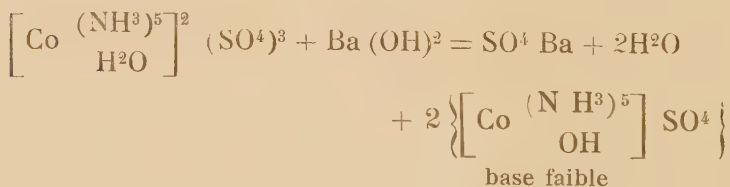


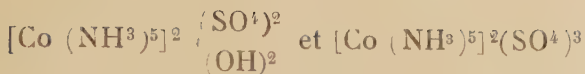
FIG. 2

Elle présente deux points anguleux B et C. Le point B est plus marqué que le point C. Quelles que soient la quantité du sel dans la solution et la concentration de baryte, les calculs montrent que le point B correspond toujours à l'addition d'une molécule de baryte pour trois ions SO_4^{4-} , tandis que le point C correspond à la précipitation totale, c'est-à-dire 3 molécules de baryte pour 1 molécule de sel. « Le sulfate de baryum étant insoluble, cette réaction consiste en une simple substitution du groupement oxhydryle au groupement sulfurique. Les résultats précédents peuvent s'énoncer de la manière suivante: lorsque dans une solution de sulfate roséo, on remplace un ion SO_4^{4-} par deux ions OH^- , la conductibilité reste à peu près constante (partie A, B), elle augmente au contraire considérablement lorsqu'on remplace ensuite les deux autres ions SO_4^{4-} par quatre ions OH^- ».

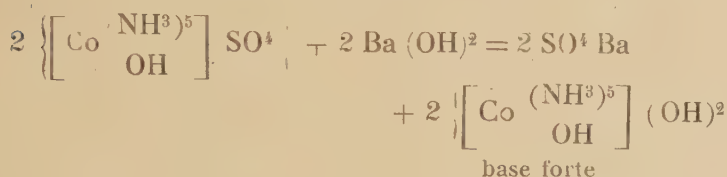
Ce phénomène s'explique très facilement avec la formule de Werner. En effet, on interprète le mécanisme de la réaction de la façon suivante:



On voit que dans cette première phase de la réaction, il ne se produit que la substitution du groupement oxhydryle à l'eau de constitution. Comme le groupement OH se dissimule dans le radical complexe, le sel hydroso est une base faible; c'est pourquoi les conductibilités de 2 sels



sont du même ordre de grandeur et la partie A B de la courbe (Fig. II) est presque horizontale. Mais lorsqu'on continue à ajouter de la baryte dans la solution, on a :



Cette seconde phase de la réaction donne donc naissance à un sel dont le radical OH est libre, c'est une base forte, la conductibilité augmente naturellement beaucoup plus rapidement lorsqu'on ajoute de la baryte dans la solution du sel (partie B,C). Cette façon de voir confirme d'ailleurs l'hypothèse d'hydrolyse (1) interne de Werner.

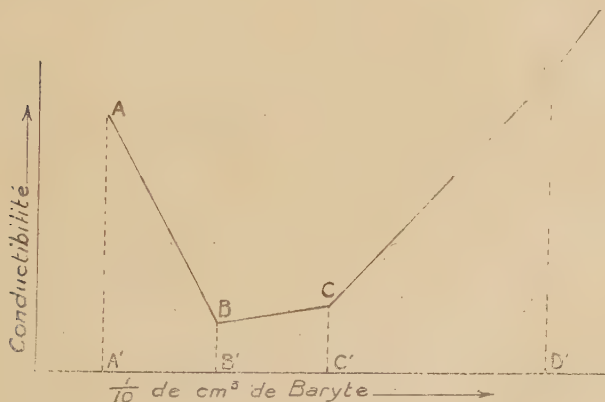


FIG. 3

(1) Neuere Auzchaunngen, etc.

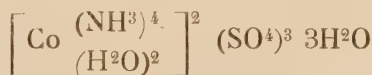
a) *Roséopentammine acide.*

Il est facile de prévoir la forme de la courbe caractéristique de roséotétrammine acide.

La partie A B correspond à la neutralisation de l'acide libre. Suivant la longueur de A' B', le sel est plus ou moins acide. La Fig. 3 présente la courbe caractéristique du sel monoacide.

b) *Roséotétrammine neutre et acide.*

La formule du sulfate diroséotétrammine neutre est, d'après Jorgensen et Werner (1), la suivante :



Wortmann lui a trouvé une molécule d'eau de moins, tandis que M. Job lui a donné une formule (2) intermédiaire.

Par analogie avec les roséopentammines, on pense que la courbe caractéristique des conductibilités de

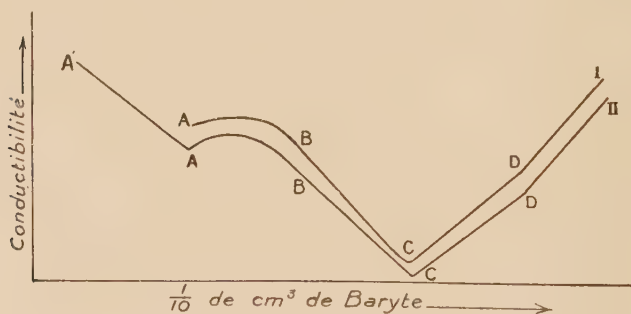


FIG 3 bis

diroséotétrammine neutre doit présenter un point anguleux pour une proportion de réactif correspondant à la

(1) Zeit für Anorg. Chem., 2, 279 (1892).

(2) Thèse, p. 44.

précipitation des 2 tiers de l'acide sulfurique du sulfate, c'est ce que l'expérience a pleinement confirmé.

La partie curviligne A B de I qui correspond à peu près à la précipitation du tiers de l'acide sulfurique, indique l'existence de phénomènes d'équilibre, B C, presque rectiligne, correspond à la précipitation du second ion sulfurique et enfin la partie C D correspond à la précipitation du reste de l'acide sulfurique.

Naturellement, lorsque le sel est acide, la courbe prend la formule indiquée en II, où A' A correspond à la précipitation de l'acide libre.



Dans ce sel, il n'existe pas d'eau de constitution, et on doit s'attendre que la courbe des conductibilités ne présente aucun palier comme dans le cas du sel roséo. Cette prévision est confirmée par les expériences.

DEUXIÈME PARTIE

Etude des sels roséo-pentammines acides en présence de leurs eaux mères

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DU SEL ROSEOPENTAMMINE DIACIDE

a) MODE D'OBTENTION

Pour préparer le sel en question, on dissout du sel roséopentammine neutre dans une solution étendue d'acide sulfurique (10 grammes de sel dans une solution contenant 15 cm³ d'acide sulfurique concentré et 135 cm³ d'eau) qu'on évapore ensuite dans le vide, sur l'acide sulfurique, jusqu'à cristallisation. On recueille les premiers cristaux et on continue à évaporer la solution jusqu'à une seconde cristallisation et ainsi de suite. On obtient ainsi successivement le sel roséo neutre, des

mélanges en proportion variable de sulfate roséo-monoacide et de sel purpuréo acide, et enfin de petits cristaux rouge vif, différents des précédents, c'est le sel voulu. Pour le préparer en grande quantité, il suffit d'évaporer une solution de concentration telle que la droite, que décrit le point représentatif de sa composition lorsqu'on évapore la solution, ne rencontre pas la courbe de solubilité du sel monoacide (1). On dissout 6 gr. 65 de sulfate roséo pentammine neutre dans 250 cm³ d'une solution renfermant 98 grammes d'acide sulfurique et en évaporant dans le vide sec, on obtient directement le sel diacide.

b) MARCHE GÉNÉRALE

Comme on a vu dans le chapitre II, il s'agit de déterminer le point de concours de plusieurs droites, chacune d'elles correspond à une et une seule concentration de l'eau mère, et déterminée par au moins 2 ou 3 points représentant les compositions de l'eau mère et « des restes ». Lorsqu'on voit dans le dessiccateur à vide, où on évapore la solution, apparaître des cristaux en quantité suffisante pour 3 ou 4 dosages, on prélève une quantité d'eau mère et la plupart des cristaux. On divise ensuite des cristaux en 2 ou 3 portions en y mélangeant plus ou moins de l'eau mère. La quantité de l'eau mère qu'on y mélange doit être telle qu'après analyse les compositions de l'eau mère et « des restes » ne s'approchent pas trop; ceci est indispensable pour que la droite soit bien déterminée. Dès que l'opération de prélèvement est finie, on recommence l'évaporation.

(1) JOB, *Thèse*, p. 82.

Quand il y a assez de nouveaux cristaux qui se déposent en s'ajoutant à ceux qui restent, on renouvelle la même opération. L'intervalle de temps entre deux prélèvements dépend du degré de vide et de la concentration de solution, quand le vide est très poussé, il faut environ deux ou trois jours.

Pour doser l'acide libre, on peut avoir recours à la méthode de conductibilités, elle a l'avantage d'être très rapide mais sa précision est relativement petite. La détermination des droites exige une précision aussi grande que possible, il faut donc doser le So^4 total par la méthode de précipitation par chlorure de baryum. La quantité de cobalt étant dosée par électrolyse, on peut calculer facilement la quantité d'acide libre correspondante.

A titre d'exemple, on va donner une fois pour toutes les détails des calculs d'une des analyses qui ont été effectuées.

On pèse une quantité de mélange de l'eau mère et du sel en équilibre avec elle. Soit:

$$P_t = 4 \text{ gr. } 5426$$

qu'on dissout dans l'eau pour en extraire le cobalt par électrolyse. Soit P_c le poids de cobalt :

$$P_c = 0,2231$$

On mesure ensuite le volume V_1 de la solution du sel maintenant exempte du cobalt, et on en prend une certaine quantité V_2 pour doser le radical sulfurique total S_1 :

$$V_1 = 440 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = 100 \text{ cm}^3$$

$$S_1 = 0 \text{ gr. } 8565$$

On a alors :

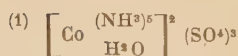
$$\begin{aligned}
 \text{sel (1) neutre anhydre \%} &= \frac{P_c \times \frac{614}{118}}{P_t} \\
 &= \frac{5,19 \times 0,2231}{4,5426} = 25,43 \% \\
 \text{acide libre \%} &= \frac{S \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{96}{233} - P_c \times \frac{288}{118}}{P_t} \times \frac{98}{96} \\
 &= \frac{0,8565 \times \frac{440}{100} \times 0,412 - 0,2231 \times 2,46}{4,5426} \times 102 \\
 &= 22,8 \%
 \end{aligned}$$

c) RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Pour que le travail soit continu, on dispose une série de dessiccateurs. On s'arrange de façon que lorsque les analyses pour le prélèvement dans le premier dessiccateur sont finies, il se soit déposé une quantité de cristaux suffisante dans le deuxième dessiccateur pour effectuer un nouveau prélèvement, et ainsi de suite.

Au début nous avons essayé en vain de déterminer les droites dont le point de concours nous permettrait de fixer la formule du sel en discussion. Nous ne sommes jamais arrivés à en déterminer une avec trois et encore moins avec quatre points, ils ne se sont jamais alignés.

Voici, à titre d'exemple, les résultats de deux essais parmi les nombreux qui ont été effectués :



Les points qui portent les mêmes indices représentent les compositions des restes d'un prélèvement, on voit qu'il n'y en a pas trois qui se trouvent sur une même ligne droite (Fig. 4 A et B).

Ce phénomène inattendu prouve indiscutablement qu'il n'y a pas équilibre entre les eaux mères et les cristaux. On peut l'expliquer de deux façons différentes.

Ou bien, dans cet intervalle de concentration sulfurique, il n'existe pas de sel défini. A une concentration donnée il correspond une seule espèce de sel mixte dont la composition varie avec la concentration de

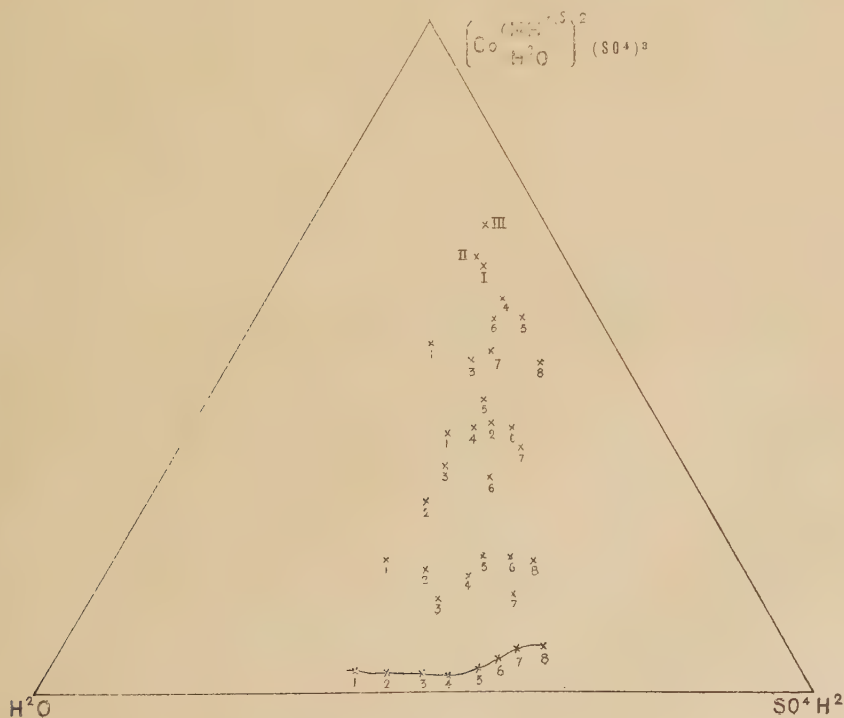


FIG. 4 A

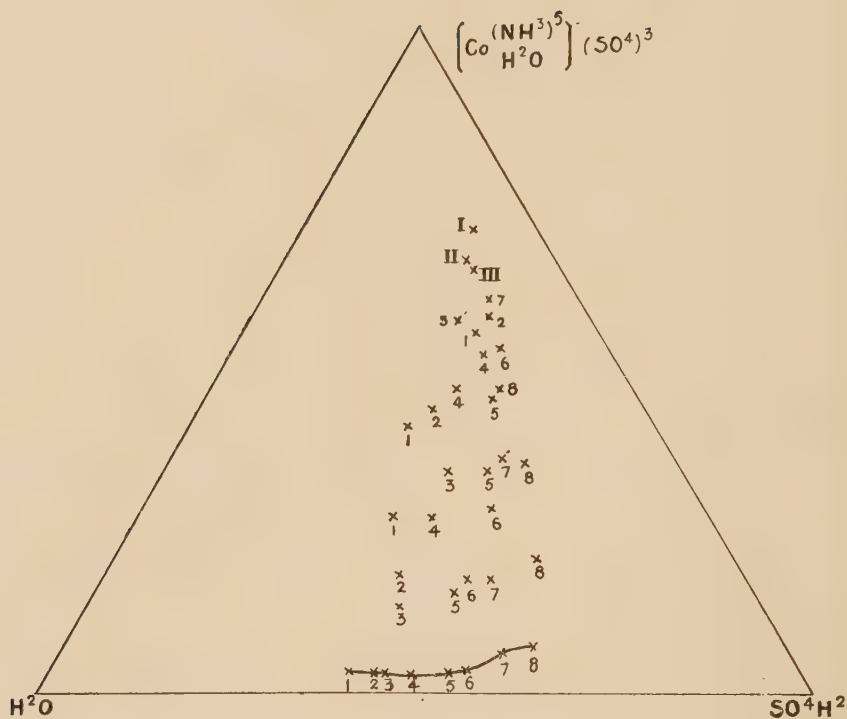


FIG. 4 B

Les points (I), (II) et (III) représentent les compositions des formules de Wurzbürger, de Jorgensen et de Mr. Job.



1°, 2°, ... indiquent les numéros d'ordre de prélèvements.

1', 2', ... indiquent les numéros d'ordre de points représentatifs de compositions des restes pour chaque prélèvement.

TABLEAU A

		1'	2'	3'	4'
1°	sel (1)	3,47	19,64	38,82	52,00
	acide	39,30	34,70	33,12	24,61
2°	sel	3,08	18,46	27,70	40,41
	acide	43,20	40,65	35,80	37,70
3°	sel	2,93	13,84	33,90	49,23
	acide	48,17	44,25	35,20	30,80
4°	sel	2,69	16,91	39,42	58,62
	acide	51,61	46,65	36,20	30,01
5°	sel	3,85	20,19	43,17	55,61
	acide	54,75	46,96	35,43	34,22
6°	sel	50,10	20,02	31,95	55,81
	acide	56,93	50,75	41,58	30,81
7°	sel	6,55	14,64	36,58	51,16
	acide	58,15	53,91	43,80	32,19
8°	sel	6,92	19,64	39,6	48,12
	acide	61,58	53,86	40,71	40,02

TABLEAU B

		1'	2'	3'	4'
1°	sel	3,46	26,19	40,03	53,90
	acide	38,84	33,81	28,11	30,03
2°	sel	3,08	17,72	42,32	56,60
	acide	42,31	38,31	30,02	30,80
3°	sel	3,08	13,09	33,12	56,23
	acide	43,83	40,82	37,03	26,98
4°	sel	2,60	26,39	45,40	50,41
	acide	46,92	38,41	32,19	33,14
5°	sel	3,08	14,85	33,10	43,82
	acide	52,15	46,92	41,92	37,37
6°	sel	3,46	16,92	27,70	41,60
	acide	53,83	47,70	45,32	34,66
7°	sel	5,77	16,90	35,42	59,23
	acide	57,3	50,42	43,20	29,23
8°	sel	6,93	20,03	34,22	45,10
	acide	60,72	54,71	46,19	37,39

(1) Les chiffres de tous les tableaux figurant dans cet ouvrage représentent le pourcentage d'acide et de sel.

l'eau mère. L'évaporation continue, la concentration de l'eau mère varie constamment, les sels mixtes n'ont pas le temps de se mettre en équilibre avec elle, de telle sorte qu'au moment du prélèvement, il y a plusieurs espèces de sels mixtes juxtaposés, la phase solide n'est nullement homogène. Il va de soi que les points représentatifs des restes ne se trouvent pas sur une droite.

Ou bien il existe plusieurs sels définis, mais les intervalles qui leur sont correspondants sont tellement petits qu'on peut considérer pratiquement que leur composition varie avec la concentration de l'eau mère. Et par conséquent, le raisonnement précédent s'applique.

Par ce raisonnement on est naturellement conduit à penser que si l'on laisse les cristaux longtemps en contact avec leur eau mère sans que la concentration de cette dernière change, l'équilibre finira par s'établir. Pour justifier cette hypothèse, j'ai procédé de la manière suivante: Dès que la quantité de cristaux déposés m'a paru suffisante, j'ai cessé de prolonger l'évaporation. Mais au lieu d'effectuer immédiatement le prélèvement, on introduit les cristaux avec leur mère dans un endroit clos, sous une cloche par exemple, et on attend une quinzaine de jours avant l'analyse. On recommence l'évaporation après prélèvement, et répète les mêmes opérations.

La Fig. 5 et les deux tableaux suivants montrent les résultats de ces expériences qui ont duré quatre mois. On voit dans la Fig. 5 A que les six prélèvements se groupent trois par trois, ceci a été fait dans l'intention de déterminer la composition des sels définis au cas où les intervalles qui leur correspondent sont petits. La

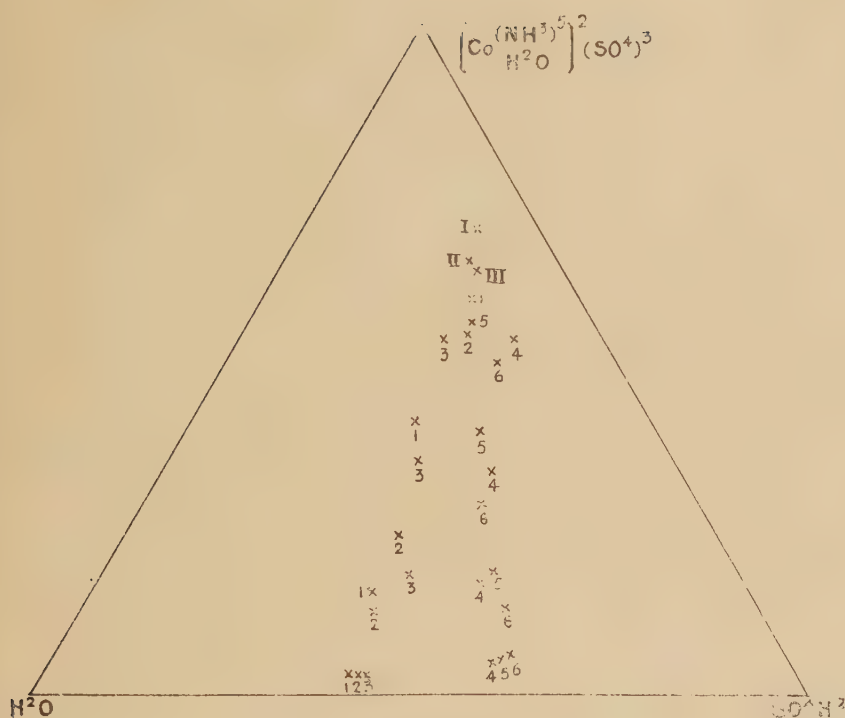


Fig. 5 A

Fig. 5 montre que malgré la durée de temps que les cristaux se sont trouvés en contact avec leurs eaux mères, l'équilibre ne s'est pas établi.

On peut penser, bien que la probabilité soit petite, que le radical complexe $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)^5 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right]^2$ se serait détruit, et que ce sont d'autres radicaux élémentaires qu'il faudrait prendre pour construire les droites. Or il serait absurde de penser que le groupement $[\text{Co} (\text{NH}_3)^5]$ se serait détruit par une simple évaporation dans la solution sulfurique. La seule probabilité est que le sel roséo se soit transformé en sel purpuréo. Qu'il s'agisse du sel

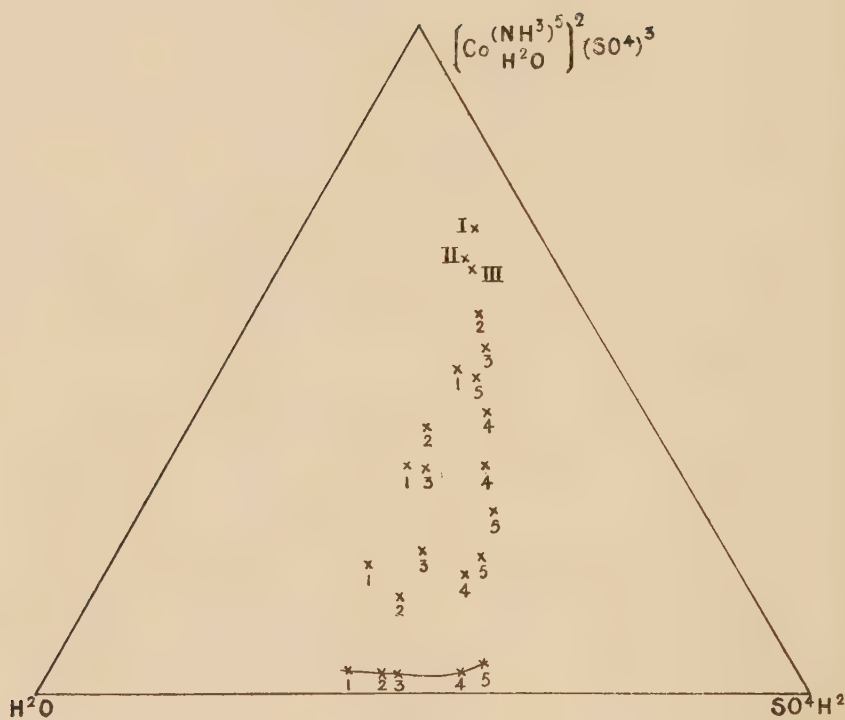


FIG. 5 B

TABEAU 3

		1'	2'	3'	4'
1°	sel %	3,08	15,37	40,82	58,79
	acide %	39,22	36,23	28,82	27,03
2°	sel %	3,08	12,32	23,90	53,80
	acide %	40,35	37,73	43,11	39,23
3°	sel %	2,70	26,20	35,00	53,15
	acide %	41,62	39,25	32,31	26,20
4°	sel %	4,78	16,55	30,83	52,61
	acide %	56,60	49,22	42,25	35,42
5°	sel %	4,98	18,46	39,20	55,80
	acide %	57,31	49,92	37,71	28,23
6°	sel %	5,85	13,20	28,50	49,62
	acide %	58,10	54,30	43,12	34,73

TABLEAU 4

		1'	2'	3'	4'
1°	sel %	3,47	19,65	34,21	48,76
	acide %	39,25	35,52	31,50	30,78
2°	sel %	3,08	14,62	39,81	57,40
	acide %	43,50	40,05	30,81	29,24
3°	sel %	3,07	21,57	33,87	51,50
	acide %	45,40	39,71	33,85	32,36
4°	sel %	3,09	17,70	34,32	41,95
	acide %	53,52	46,97	41,20	37,73
5°	acide %	55,80	47,80	46,22	33,84
	sel %	4,39	20,39	27,31	47,13

roséo ou purpuréo, si l'équilibre s'était établi, la phase solide devrait être homogène, et si l'on construisait la figure en prenant H_2O , SO^4 , et $Co (NH_3)^5$ comme radicaux élémentaires, les points représentatifs se trouveraient nécessairement sur une droite.

Sans donner tous les résultats de calculs refaits d'après les tableaux précédents, nous allons en réunir quelques-uns, à titre d'exemple, dans le tableau suivant:

TABLEAU 5

		1'	2'	3'	4'
1°	SO 4 %	57,71	51,30	48,62	36,10
	Co $(NH_3)^5$ %	0,82	4,62	9,12	12,21
2°	SO 4 %	57,04	49,31	41,31	44,13
	Co $(NH_3)^5$ %	8,12	6,14	9,39	12,67
3°	SO 4 %	57,62	53,23	42,32	39,73
	Co $(NH_3)^5$ %	0,73	3,61	9,60	13,80
4°	SO 4 %	57,65	49,22	46,30	45,18
	Co $(NH_3)^5$ %	0,81	4,61	8,04	11,46

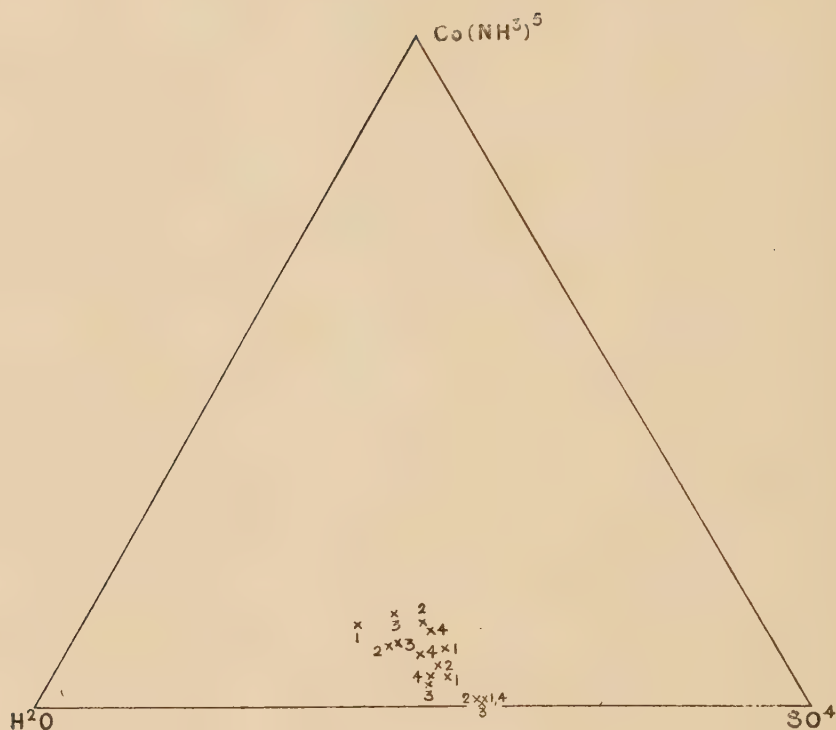


FIG. 6

La Fig. 6 prouve d'une façon définitive le non-équilibre des cristaux avec leurs eaux mères. On a maintenant le droit de douter de la pureté du sel que M. Job a obtenu dans les mêmes conditions que celles dans lesquelles on a préparé les sels étudiés. Quant au sel de Würzburgen et Benrathet, on n'en peut rien dire, le mode d'obtention étant différent. Pour trancher la question, il faut absolument qu'on ait un moyen permettant d'établir l'équilibre entre les cristaux et leurs eaux mères.

CHAPITRE II

APPAREILS PERMETTANT UNE ETUDE SYSTEMATIQUE DES SELS EN EQUILIBRE AVEC LEURS EAUX MERES

Comme on a vu dans le chapitre précédent, à température ordinaire les équilibres s'établissent très difficilement entre les sels et leurs eaux mères. Pour faciliter l'établissement des équilibres, on pense immédiatement à l'agitation et à l'élévation de température: deux moyens classiques qu'on emploie ordinairement pour diminuer les résistances passives d'un système chimique.

L'appareil bien connu dont on se sert pour étudier les solubilités des sels nous permet de réaliser ces deux conditions, nous allons donc en donner une courte description qui est empruntée à la thèse de L. Burtin (1).

Les appareils utilisés pour cette étude comportent :
1° Un thermostat;

(1) Burtin, *Thèse*, p. 13, 1928.

2° Une éprouvette avec systèmes de fermeture et d'agitation;

3° Un creuset à plaque filtrante avec un petit flacon à vide pour séparer l'eau mère de ses cristaux quand on veut que ces derniers soient presque secs;

4° Une pipette à tubulure inférieure large, munie d'un tube de caoutchouc, pour prélever de l'eau mère avec des cristaux par aspiration.

a) *Thermostat* (Fig. 7). — C'est simplement un vase cylindrique V de verre Pyrex dont la partie inférieure T permet de réunir le vase à un ballon B. La vapeur du liquide de point d'ébullition connu dans B passe dans le thermostat et se condense dans un réfrigérant à reflux R.

b) *Éprouvette* (Fig. 7). — Au moyen d'un bouchon, on fixe l'éprouvette E dans le vase V. Elle est munie d'un système de fermeture à mercure S qui plonge entièrement à l'intérieur. Dans l'éprouvette pénètre un agitateur A en verre coudé. A sa partie supérieure, il est relié à l'axe de la poulie motrice au moyen de deux anneaux formant joint de cardan.

c) *Creuset*. — C'est un creuset à plaque filtrante en verre de Iéna qui résiste à d'assez grandes variations de température. Il est muni d'un petit flacon à vide en verre Pyrex assez petit pour pouvoir être introduit dans une étuve à eau dont la partie supérieure possède un trou pour permettre le passage de la tubulure inférieure de la pipette.

d) *La pipette*. — C'est une pipette ordinaire à tubulure inférieure large pour faciliter l'entrée du sel solide quand on aspire par le tube de caoutchouc, fixé à l'ex-

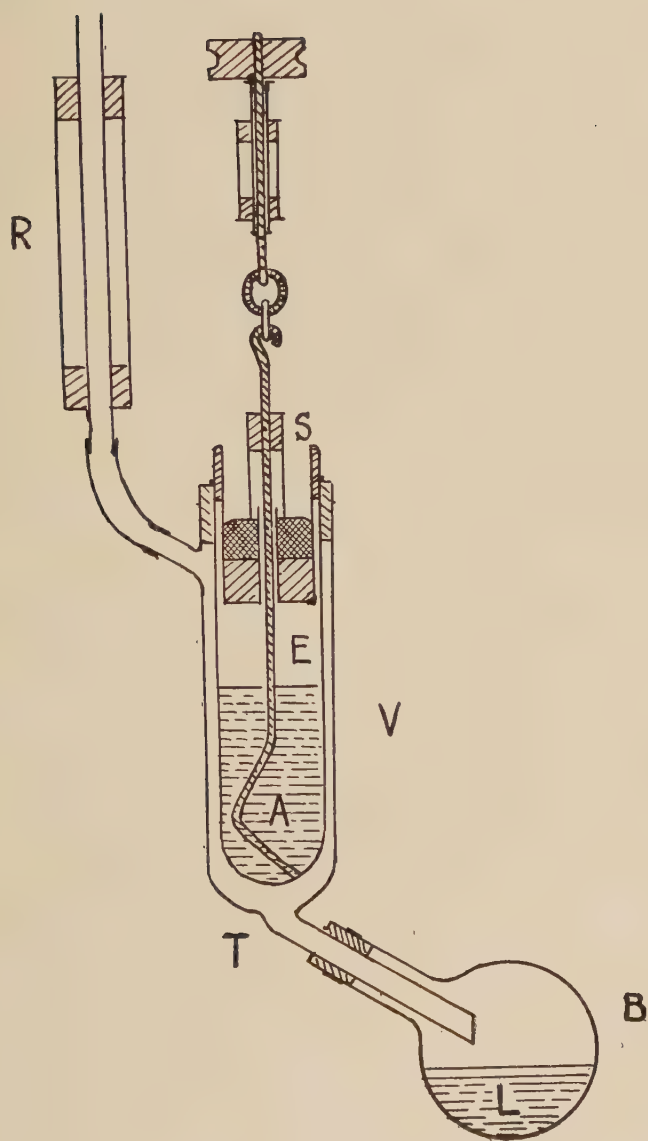


FIG. 7

trémité du tube supérieur. Elle est également en verre Pyrex.

PRÉLÈVEMENT DES SELS

On chauffe la pipette et le creuset avec son flacon à vide dans l'étuve à une température légèrement supérieure à celle du thermostat. On met l'étuve au voisinage immédiat de l'éprouvette dans laquelle on va effectuer le prélèvement. On enlève le bouchon et le système d'agitation tout en maintenant la solution dans le ballon en vive ébullition. On plonge la pipette dans l'éprouvette jusqu'au fond et on aspire fortement pour faire entrer dans la pipette du sel avec de l'eau mère. On introduit immédiatement la partie inférieure de la pipette dans l'étuve à travers le trou au-dessous duquel on a mis le creuset fixé sur le flacon à vide. On souffle pour vider la pipette dans le creuset. On fait le vide dans le flacon pour forcer l'eau mère à filtrer à travers la plaque filtrante. Tout ceci doit être fait avec la plus grande rapidité possible pour éviter une trop grande variation de température dans l'étuve ainsi que dans l'éprouvette.

Comme on verra dans le chapitre VII, nous n'employons le thermostat que pour étudier la transformation du sulfate roséo pentammine mono-acide en sel purpuréo, pour la plupart du temps on travaille à température ordinaire, ceci simplifie particulièrement l'opération de prélèvement.

CHAPITRE III

I. — ETUDE SYSTEMATIQUE DES SULFATES ROSEO PENTAMMINE ACIDE EN PRESENCE DE LEUR SOLUTION SULFURIQUE

On a vu que l'obtention des cristaux par évaporation n'offre aucune garantie de pureté. D'ailleurs avec cette méthode on ne peut pas savoir quelles sont les limites des intervalles de concentration qui correspondent aux sels définis. On ignore complètement les sels qui peuvent être en équilibre avec leur solution sulfurique dans des conditions où les sels ne cristallisent pas spontanément. Il serait donc très intéressant de pouvoir préparer tous les sels correspondant à toutes les concentrations, et en étudier la composition et les propriétés. On trancherait alors du même coup la question posée pour la formule du sel diacide.

L'appareil décrit dans le chapitre précédent va nous permettre de réaliser cette conception. On introduit dans l'éprouvette une quantité de sel roséo pentammine

neutre; on y ajoute une quantité de solution sulfurique de concentration donnée. Cette quantité doit être insuffisante pour dissoudre tout le sel. On agite jusqu'à ce que la solution soit saturée. Comme il ne s'agit pas de déterminer avec précision les solubilités, une petite variation de température est sans importance, et l'on peut travailler à température ordinaire.

Pour vérifier la saturation de la solution, on peut ou bien mesurer sa densité ou bien déterminer sa composition par analyse quantitative; la constance de deux mesures montre en général l'établissement de l'équilibre. Cependant, si l'équilibre s'établit très lentement, on risque de se tromper avec les méthodes précédentes. L'alignement des points représentatifs des restes est un meilleur critérium d'équilibre, tout au moins en ce qui concerne l'homogénéité de la phase solide.

Pour la rapidité du travail, on emploie une série de six éprouvettes dont les agitateurs sont mis en mouvement par un petit moteur électrique de 1/8 CV. Dans chaque éprouvette on met du sulfate roséo pentaminine neutre et de la solution sulfurique dont la concentration varie en croissant d'une éprouvette à l'autre. Les proportions du sel et de la solution doivent être telles que quand la saturation est atteinte, la quantité de sel solide soit suffisante pour effectuer six dosages, ce qui nous permet de faire deux prélèvements dans chaque éprouvette. Au début de l'agitation, la couleur que présente l'ensemble du sel et de sa dissolution est rouge clair, elle change au fur et à mesure que l'agitation se prolonge, et finit par être rouge sombre en passant par toutes les nuances intermédiaires. Lorsque la couleur

ne change plus, on effectue le premier prélèvement d'eau mère et l'on mesure la densité par la méthode de flacon. On répète la même opération 24 heures après. La constance de deux mesures nous fournit une première indication sur la saturation de la solution. De plus, on prélève chaque fois en même temps que l'eau mère, un peu de sel qu'on sèche et lave légèrement et que l'on dose par la méthode des conductibilités électriques décrite précédemment. Si le sel n'est plus en évolution, la longueur de la section de droite, obtenue en projetant la partie A B (Fig. 2) de la courbe construite sur l'axe des abscisses, doit être proportionnelle à la quantité de sel dosée. Cette deuxième vérification est meilleure que la première, car souvent la densité de l'eau mère paraît déjà constante, tandis que les courbes des conductibilités nous révèlent encore une différence entre les échantillons de sel.

Lorsque, les deux vérifications faites, la saturation nous paraît atteinte, on prélève à peu près la moitié du sel dans l'éprouvette, et on continue à agiter le reste. On divise le sel prélevé en trois portions mélangées avec de l'eau mère, et on les analyse. Ceci, avec la composition de l'eau mère dosée en même temps que « les restes », nous permet de déterminer quatre points qui doivent se trouver sur une même droite si l'équilibre est atteint. Si on a pu déterminer cette droite avec le premier prélèvement, on recommence, aussitôt les analyses terminées, les mêmes opérations pour la seconde moitié du sel restant dans l'éprouvette. Les deux droites ainsi déterminées doivent coïncider. Si, au contraire, le premier prélèvement montre qu'il n'y a pas équilibre,

on attend, pour effectuer le second, un temps indéterminé tout en répétant de temps en temps les deux vérifications décrites précédemment.

II. — SELS EN EQUILIBRE AVEC LA SOLUTION SULFURIQUE DE CONCENTRATION VARIANT DE ZERO A DEUX MOLECULES D'ACIDE PAR LITRE

Dans cette région de concentration, l'équilibre s'établit très facilement, la durée d'agitation nécessaire est de quatre jours environ. Voici quelques résultats d'analyse:

TABLE 1

		1'	2'	3'	4'
1°	acide %	0			
	sel %	1,2			
2°	acide %	4,55	3,08	1,93	1,15
	sel %	5,12	24,3	51,5	75,8
3°	acide %	8,56	6,55	4,61	2,69
	sel %	8,55	24,4	53,8	80,80
4°	acide %	12,3	10,82	8,09	3,85
	sel %	14,01	21,2	42,83	80,52
5°	acide %	14,3	13,12	9,65	8,13
	sel %	12,4	26,61	48,83	67,62

TABLE 2

		1'	2'	3'	4'
1°	acide %	0			
	sel %	1,23			
2°	acide %	4,57	3,47	2,31	1,31
	sel %	5,09	22,57	50,91	65,52
3°	acide %	8,59	6,56	4,85	3,8
	sel %	8,57	28,51	45,42	68,51
4°	acide %	12,70	9,77	8,09	5,39
	sel %	14,51	28,83	50,47	72,33
5°	acide %	14,43	12,72	10,01	8,09
	sel %	12,81	24,61	46,21	70,28

Dans la Fig. 8, (I) représente la composition du sel neutre :

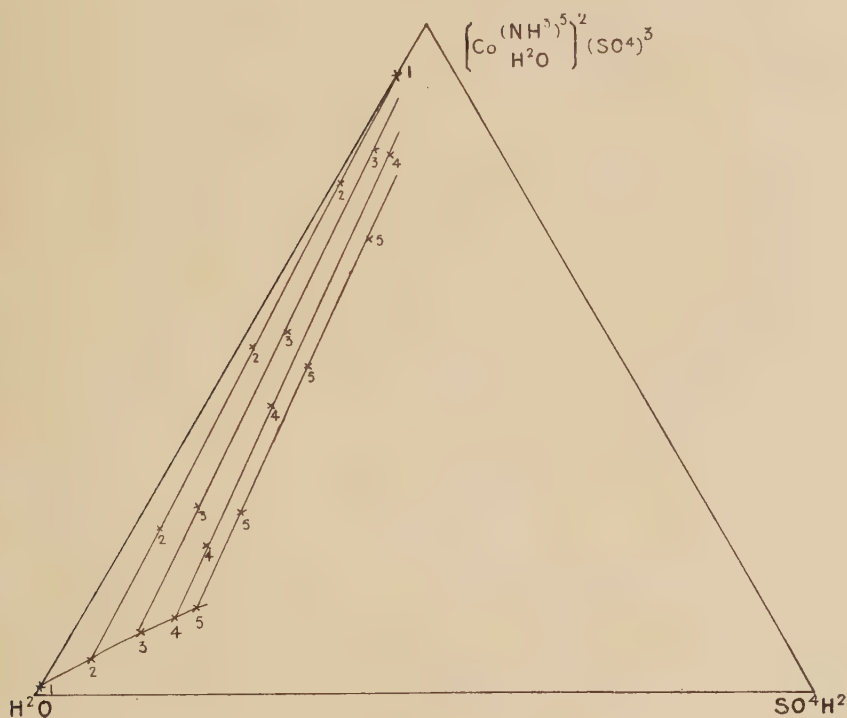
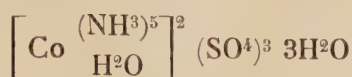


FIG. 8 A

La Fig. 8 et les tables I et II montrent clairement que l'équilibre est établi. Non seulement les compositions des eaux mères dans les deux prélèvements sont aux erreurs d'expérience près, identiques, mais les droites tracées sur les figures A et B coïncident exactement.

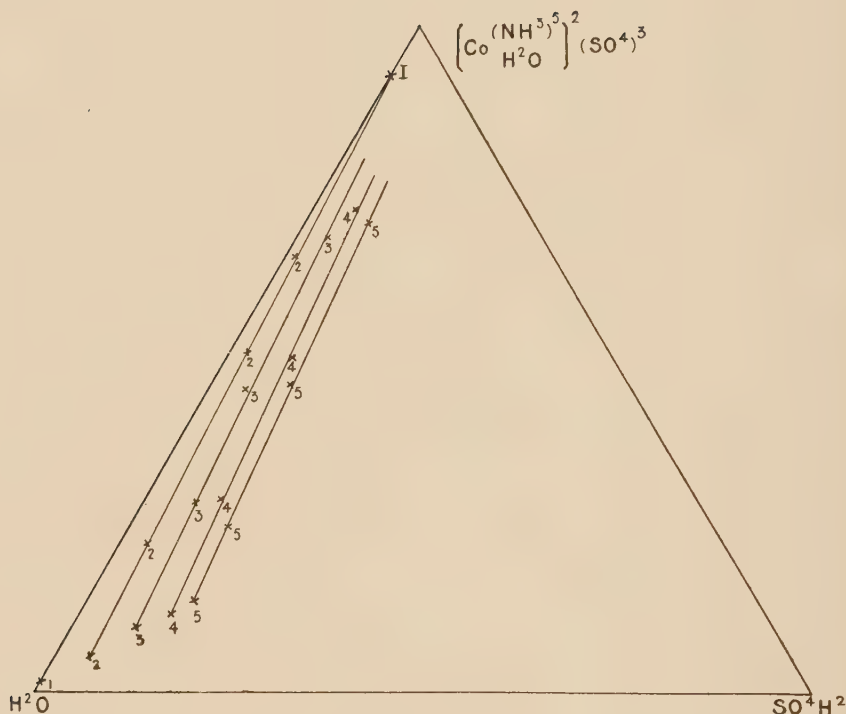


FIG. 8 B

La droite N° 2 passe par le point représentatif du sel neutre $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{H}^2\text{O} \end{smallmatrix} \right]^2 (\text{SO}^4)^3 3\text{H}^2\text{O}$. L'eau mère qui correspond à cette droite contient une demi-molécule d'acide par litre environ. On peut en conclure que tant que la concentration reste inférieure à 1/2 mol. par litre, la phase solide est le sel neutre. Le sel, lavé légèrement et dosé par la méthode des conductibilités donne les courbes I et II de la Fig. 9. La première se rapporte à la précipitation de 10 centimètres cubes d'une solution renfermant 0 gr. 042 de sel par litre. La solution de baryte contient 0,11 molécule par litre. La

deuxième se rapporte à la précipitation de 0 gr. 0334 du même sel par la même solution de baryte. La chute brusque de conductibilité, quand on ajoute la première goutte de solution de baryte, est sans doute due à la neutralisation de l'acide libre retenu mécaniquement

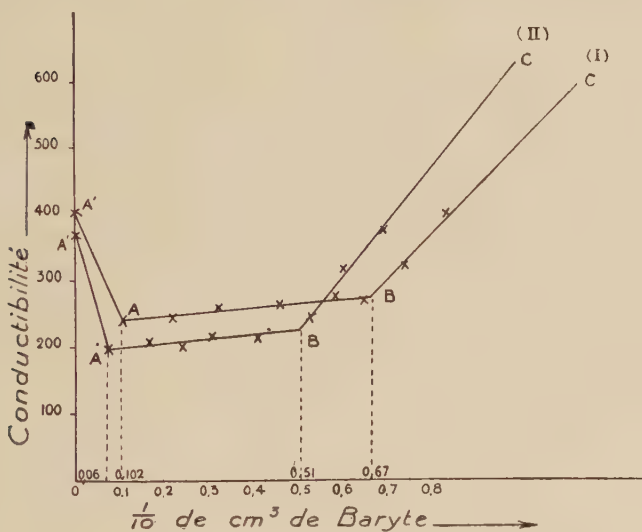


FIG. 9

par le sel et qu'on n'a pu enlever par lavage. Pour (I) la partie A B correspond à $0,67 - 0,102 = 0,568$ cm³ de Ba (OH)²; pour (II) A B correspond à $0,51 - 0,62 = 0,448$ cm³.

On a donc pour (I):

$$\text{SO}^4 \% = \frac{0,568 \times 0,00011}{0,042} \times 96 \times 3 = 42,9 \%$$

pour (II):

$$\text{SO}^4 \% = \frac{0,448 \times 0,00011}{0,033} \times 96 \times 3 = 43,1 \%$$

C'est le nombre théorique à moins de $1/100^{\circ}$ près.

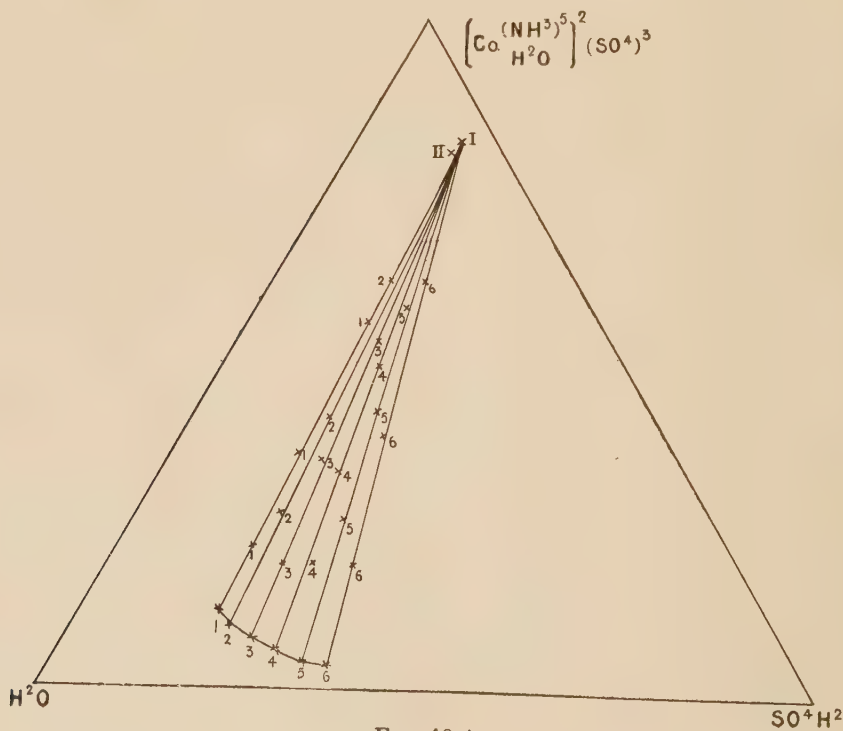
Lorsque la concentration varie d'une demie-molécule d'acide par litre à deux molécules, la solubilité du sel augmente comme le montre la Fig. 8. Mais bien que les droites 3° , 4° et 5° , correspondant à cette région, soient bien déterminées, elles ne concourent en aucun point. La seule conclusion qu'on peut en tirer est qu'il existe dans cette région de concentration des sels mixtes dont la composition varie avec la concentration. On pourrait penser aussi qu'il existe plusieurs sels définis, de composition voisine, les intervalles de concentrations correspondants étant si petits qu'il nous est impossible de déterminer leurs compositions par cette méthode. Cette hypothèse est très peu vraisemblable.

CHAPITRE IV

REGION DE CONCENTRATION OU SEUL LE SEL : ROSEO PENTAMMINE NEUTRE SE TROUVE EN EQUILIBRE

Lorsque la concentration sulfurique dépasse deux molécules d'acide par litre, la solubilité du sel diminue de plus en plus et en même temps l'équilibre devient graduellement très long à s'établir. Parmi les six droites (Fig. 10) déterminées dans la région de concentrations variant de deux molécules d'acide par litre à quatre molécules, les deux premières, N° 1 et N° 2, ont exigé dix jours environ, les deux suivantes, N° 3 et N° 4, à peu près quinze jours. Enfin pour les deux dernières, N° 5 et N° 6, l'équilibre entre les eaux mères et le sel ne s'est établi qu'au bout de trois semaines. La couleur du mélange de sel et de sa solution ne nous renseigne plus sur son équilibre, la densité des eaux mères ne peut non plus nous donner une indication très nette. Seule la méthode des conductibilités électri-

ques nous permet de suivre l'évolution du sel au sein de sa solution sulfurique. Pour cela on prélève de deux jours en deux jours un peu de sel qu'on lave et dose par la méthode des conductibilités électriques et on construit les courbes correspondantes. L'évolution du sel dans la solution se traduit par la variation de longueur de la section de droite, obtenue en projetant sur l'axe des abscisses la partie de la courbe correspondant à la neutralisation de l'acide libre (pour les mêmes quantités de sel). On constate que cette longueur varie en augmentant à mesure que l'agitation se prolonge et elle finit par rester invariable. C'est à ce moment seulement qu'on doit effectuer le premier prélèvement.



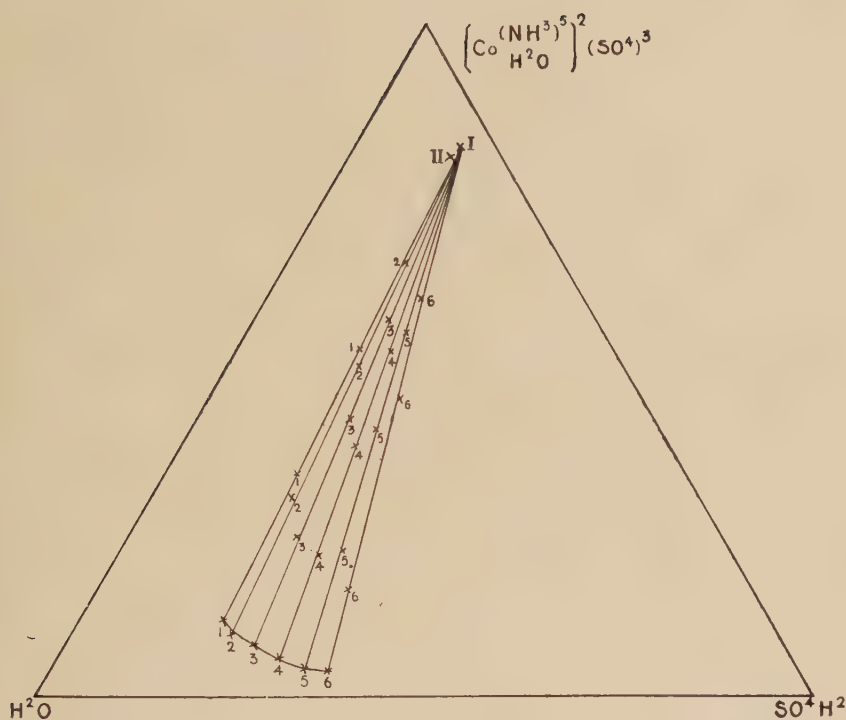


FIG. 10 B

La Fig. 10 montre d'une façon très claire que dans cette région de concentration il n'existe qu'un sel défini dont la composition est représentée par le point de concours des six droites déterminées par vingt-quatre points. Ce point de concours I (Fig. 10) correspond à :

$$\text{SO}^4\text{H}^2 \% = 13,4 \%$$

$$\text{sel neutre anhydre \%} = 82,4 \%$$

Ces nombres sont légèrement plus forts que ceux du sulfate roséo pentammine monoacide décrit par M. Job,

Remarque. — Dans la Fig. 9 on désigne par I la composition du sel monoacide à deux molécules d'eau, et par II celui à trois molécules d'eau:

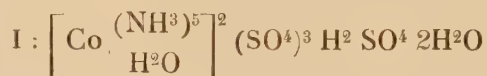


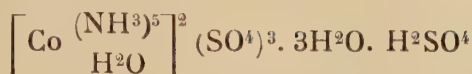
TABLE 1

		1'	2'	3'	4'
1°	acide	16,02	17,31	16,53	15,40
	sel	11,03	20,82	35,01	54,82
2°	acide	20,12	19,50	17,70	15,41
	sel	8,78	26,25	40,51	60,73
3°	acide	24,03	22,72	20,07	18,50
	sel	7,51	18,56	34,24	51,50
4°	acide	28,06	5,51	23,14	20,41
	sel	26,70	18,53	32,30	48,03
5°	acide	31,90	26,92	23,13	19,35
	sel	3,99	25,01	41,10	57,00
6°	acide	35,60	31,95	26,20	19,32
	sel	3,20	18,35	37,37	60,81

TABLE 2

		1'	2'	3'	4'
1°	acide	16,05	16,55	15,40	
	sel	11,03	33,07	51,62	
2°	acide	20,15	18,45	16,95	15,02
	sel	8,80	29,23	49,12	64,47
3°	acide	24,02	21,56	19,25	16,97
	sel	7,50	23,43	41,22	55,41
4°	acide	28,10	25,39	21,90	19,65
	sel	26,66	20,90	37,10	51,20
5°	acide	31,92	27,73	23,82	20,03
	sel	3,97	21,24	39,50	54,21
6°	acide	35,61	31,97	24,63	19,62
	sel	3,23	15,65	44,10	58,25

et dont la formule est:

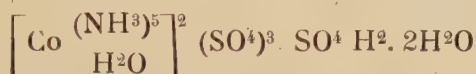


qui contient 12,8 % d'acide et 80,1 % de sel neutre anhydre. Au contraire, si l'on calcule les pourcentages de SO_4H_2 et de sel neutre pour une formule à une molécule d'eau de moins, on trouve :

$$\text{SO}_4\text{H}_2 \% = 13,1 \%$$

$$\text{et sel neutre anhydre } \% = 82 \%$$

On voit que ces nombres sont, à 1/2 % près, identiques à ceux correspondant au point de concours des droites déterminées. Et par conséquent on doit attribuer au sel en équilibre avec les eaux meres de concentrations variant de deux molécules d'acide par litre à quatre molécules, la formule suivante :



Comme on pouvait le prévoir, le dosage par le baryte (Fig. 11 et Fig. 12) montre que la conductibilité diminue rapidement au début de l'opération par suite de la neutralisation de l'acide libre. Quand tout l'acide libre est précipité, on est ramené au cas du sulfate roséo neutre et la fin de la courbe coïncide exactement avec celle que nous a donnée le sulfate roséo pentammine neutre.

Les courbes (A) et (B) de la Fig. 11 se rapportent respectivement à 0 gr. 043 et 0 gr. 0415 du sel; (A) correspond à la droite N° 1 et (B) à celle du N° 3. Le point

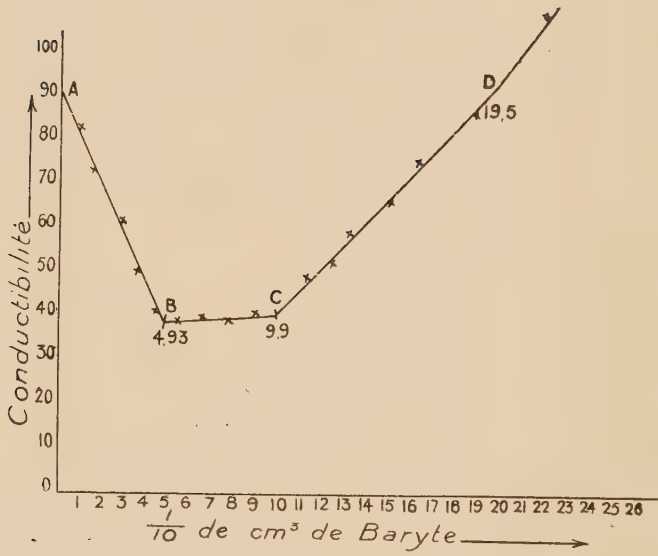


FIG. 11 A

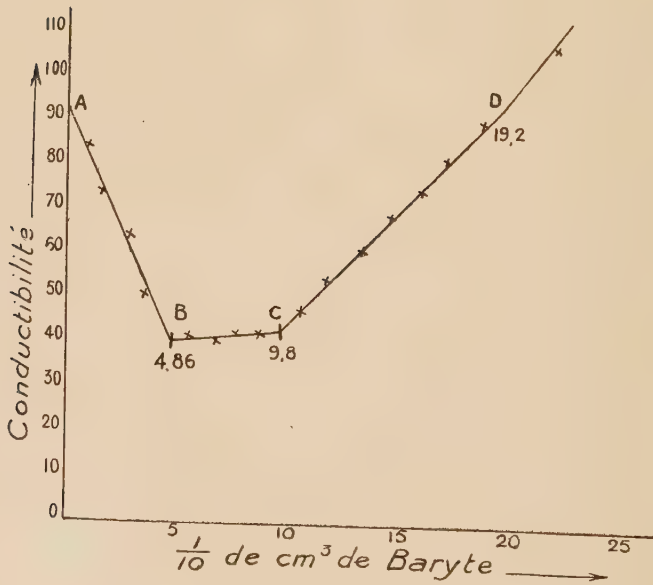


FIG. 11 B

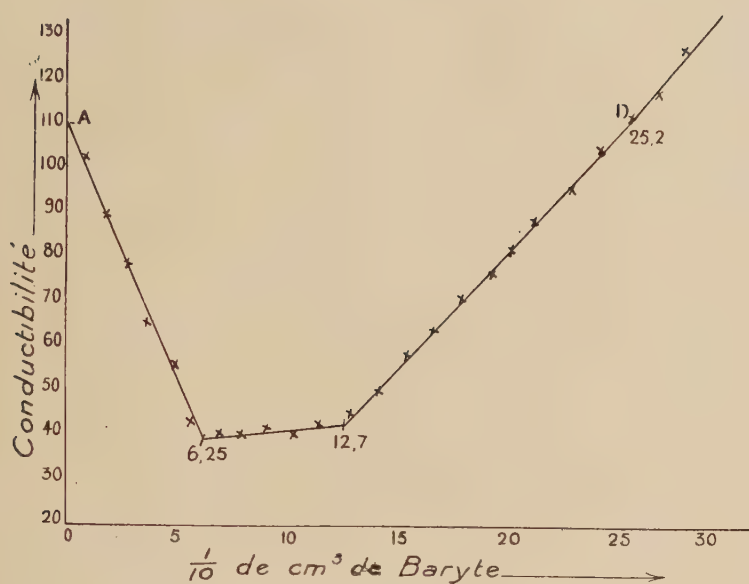


FIG 12 A

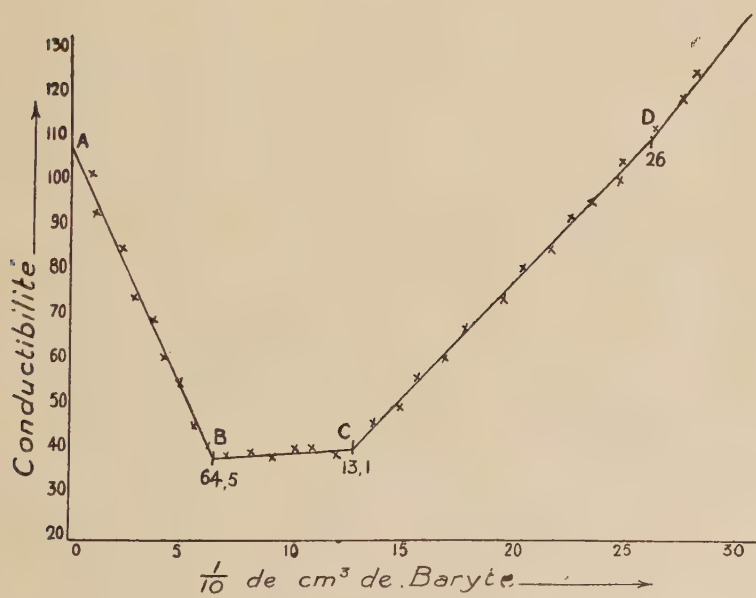


FIG. 12 B

B correspond à 0 cm³ 493 de baryte dans (A) et à 0 cm³ 486 dans (B). Dans la Fig. 12, (A) et (B) sont respectivement la courbe caractéristique du sel correspondant aux droites N° 4 et N° 6. Les quantités du sel employées sont 0 gr. 052 et 0 gr. 537. Le point B correspond à 0 cm³ 625 et 0 cm³ 645. La solution de baryte employée contient 0,11 mol. par litre.

On calcule facilement la proportion pour cent de radical sulfurique correspondant.

Pour (A) et (B) de la Fig. 11, on a :

$$(A) \quad 100 \times \frac{0,493 \times 0,00011 \times 96}{0,043} = 12,1 \%$$

$$(B) \quad 100 \times \frac{0,486 \times 0,00011 \times 96}{0,0415} = 12,4 \%$$

Pour (A) et (B) de la Fig. 12, on a :

$$(A) \quad 100 \times \frac{0,625 \times 0,00011 \times 96}{0,052} = 12,7 \%$$

$$(B) \quad 100 \times \frac{0,645 \times 0,00011 \times 96}{0,0537} = 12,5 \%$$

La moyenne de SO⁴ % est donc :

$$\text{SO}^4 \% = 12,4 \%$$

Ce nombre est un peu inférieur à celui calculé pour la formule à deux molécules d'eau. On peut attribuer cette légère différence à l'humidité qui ne peut s'enlever complètement par une sécheresse à l'air.

CHAPITRE V

TRANSFORMATION DU SULFATE ROSÉO PENTAMMINE MONOACIDE EN SULFATE SULFATO PENTAMMINE ACIDE

On a vu qu'au cours de cristallisation de roséo pentammine dans sa solution sulfurique il se dépose un mélange des sels roséo monoacide et purpuréo acide, ce qui est en contradiction avec la règle des phases.

Cette contradiction n'est peut-être qu'apparente et vient du fait que dans ce domaine de la chimie les équilibres sont trop lents à s'établir pour que la règle des phases puisse pratiquement servir de guide. Pour confirmer cette hypothèse, on s'est proposé de construire le diagramme complet de solubilité sulfate roséo dans les solutions d'acide sulfurique. On a vu dans le chapitre précédent que cette prévision est pleinement confirmée. En effet, on a prouvé, aussi bien par la méthode des restes que par les courbes caractéristiques des conductibilités électriques, que dans l'intervalle de concentrations variant de deux molécules d'acide par litre à quatre molécules et demie il n'existe qu'un seul sel défini en équilibre avec les eaux mères: le sulfate roséo pentammine monoacide. Comme le montrent nettement les Fig. 11 et 12, il n'y a pas de trace de sel purpuréo

dans ce domaine de concentrations. On est naturellement conduit à penser que si l'on agite pendant longtemps le mélange du sel monoacide et du sel purpuréo, en présence de leurs eaux mères, ce dernier finira par disparaître complètement. On commence par préparer, par la méthode d'évaporation de la solution sulfurique du sel roséo neutre, les sels monoacide et purpuréo (1) qui se mélangent en cristallisant au cours de l'évaporation. On transporte ensuite ce mélange dans une éprouvette avec un peu d'eau mère en quantité suffisante pour imprégner les sels, et on agite. Or, contrairement à ce qu'on espérait, on n'a constaté aucune transformation appréciable au bout de plusieurs semaines d'agitation, ceci prouve qu'à la température ordinaire la contrainte chimique dans ce domaine est trop grande pour que la transformation soit appréciable en un temps relativement court.

On pense alors que si l'on élevait la température du système chimique, le frottement pourrait diminuer. On a essayé tout d'abord l'éther comme liquide thermostatique, ce qui nous a permis d'effectuer l'agitation à 34°, son point d'ébullition. Les gros cristaux du sel monoacide disparaissent au bout de quelques heures d'agitation. Seulement l'échantillon du sel prélevé au bout de quatre jours et dosé par la méthode des conductibilités électriques nous montre la persistance du mélange des sels purpuréo et roséo, ce qui nous conduit à élever encore la température.

Dans quatre éprouvettes se trouvent des mélanges

(1) Le premier essai pour préparer le sel pur purpuréo par la méthode de Jorgenson fut heureux, mais nous n'avons jamais pu reproduire encore cette expérience.

des cristaux roséo et purpuréo. Mais la concentration sulfurique des eaux mères qui s'y mélangent varie d'une éprouvette à l'autre, la différence de concentration provenant de l'évaporation plus ou moins prolongée. Le liquide thermostatique est l'acétone dont le point d'ébullition est à 56°. On constate que dès que la température du système est uniforme, les gros cristaux de sel mono-acide disparaissent, qu'en même temps l'eau mère devient rouge foncé. On suit l'évolution du système en dosant, par la méthode des conductibilités, les échantillons du sel prélevés de temps en temps, et on voit que la longueur du palier de la courbe, correspondant à la quantité du sel roséo dans le mélange, diminue de plus

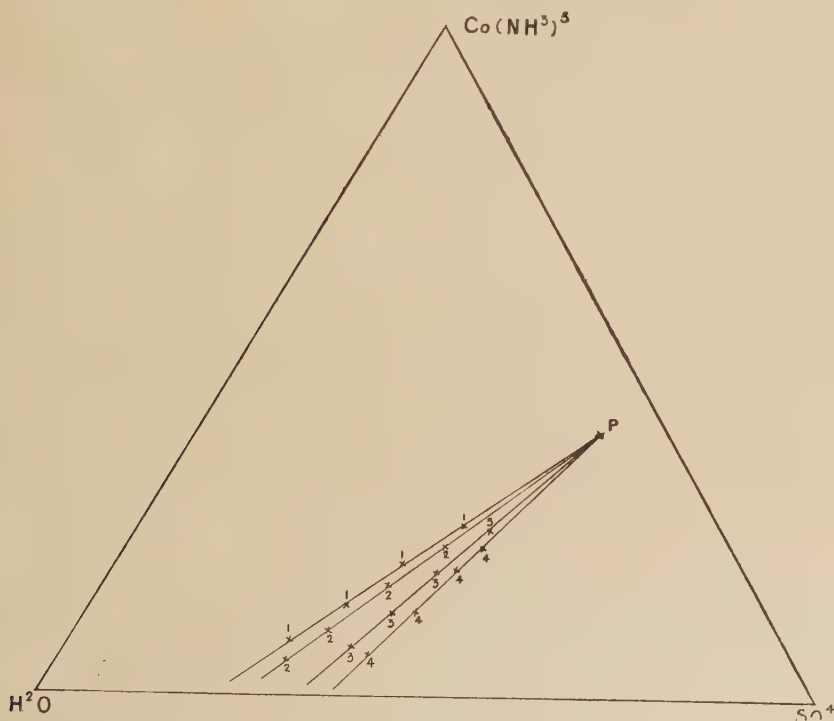


FIG. 13 A

en plus et finit par disparaître (la durée d'agitation nécessaire est à peu près de trois jours). C'est à ce moment qu'on commence à effectuer les analyses pour appliquer la méthode des restes. On va exposer les résultats obtenus. Parmi les points qui déterminent les droites de la Fig. 13, aucun ne représente la composition de l'eau mère, ils représentent tous celles des « restes ».

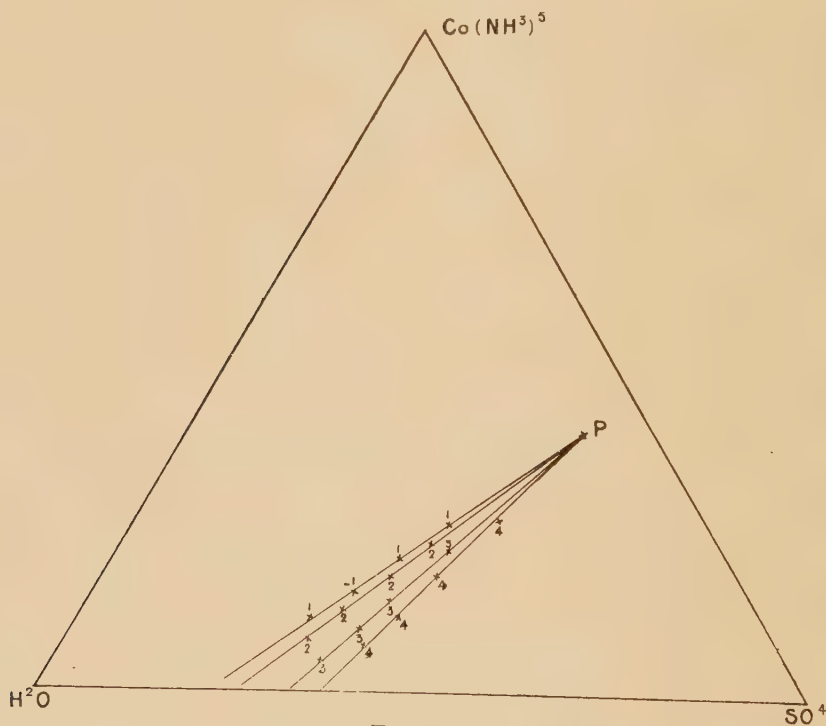


FIG. 13 B

Remarque. — Le point p représente la composition du sel purpuréo $\left[\begin{smallmatrix} \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix} \right]^2 \text{SO}_4 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2\text{H}_2\text{O}$. A la rigueur on ne doit pas prendre SO_4 pour un constituant indépendant par suite de la présence de SO_4H_2 dans la molécule. Mais il n'y a pas de différence appréciable avec l'échelle de la figure.

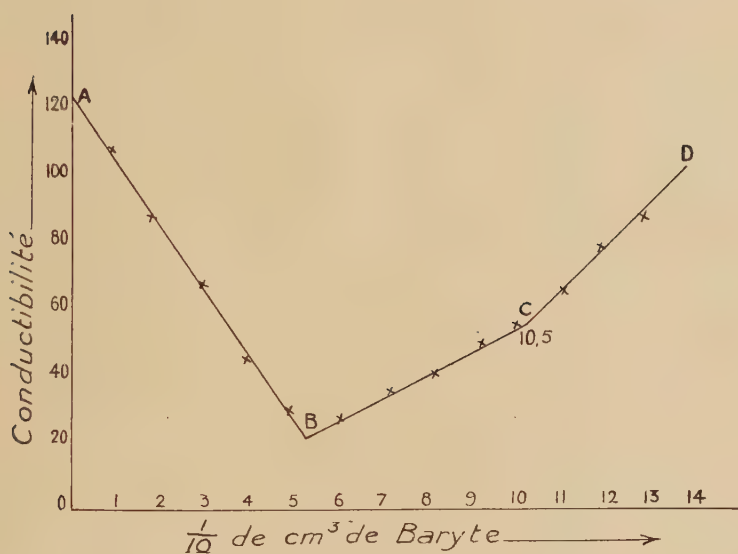


FIG. 14 A

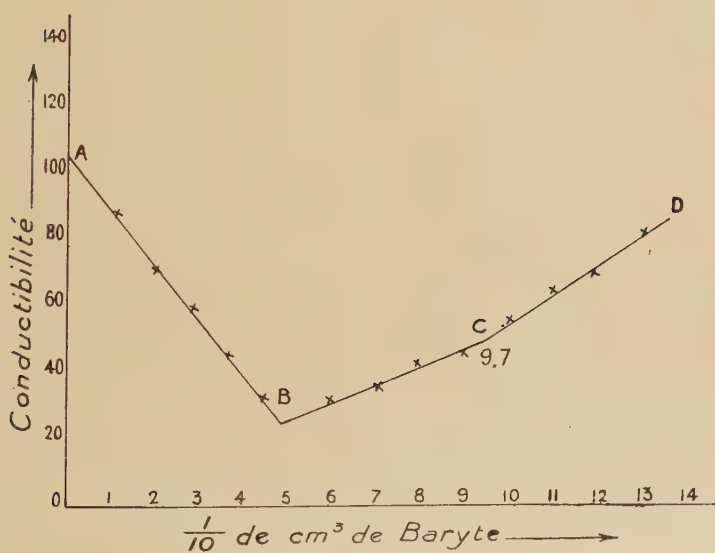


FIG. 14 B

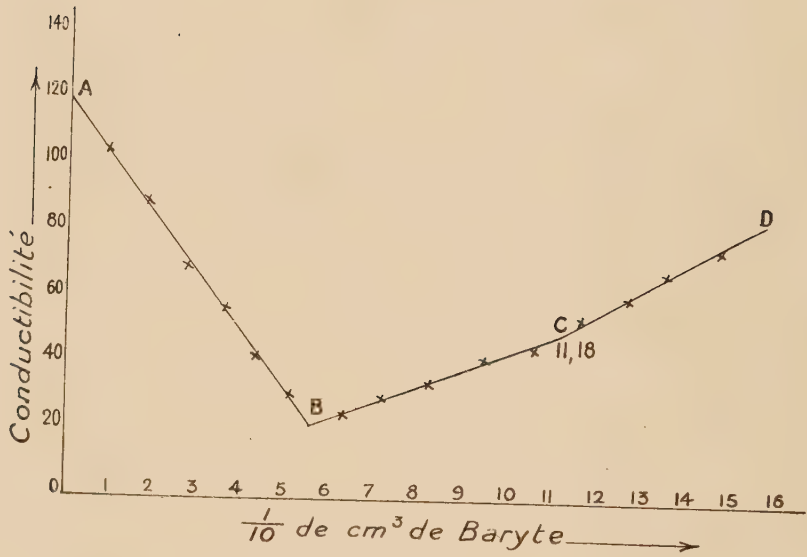


FIG. 15 A

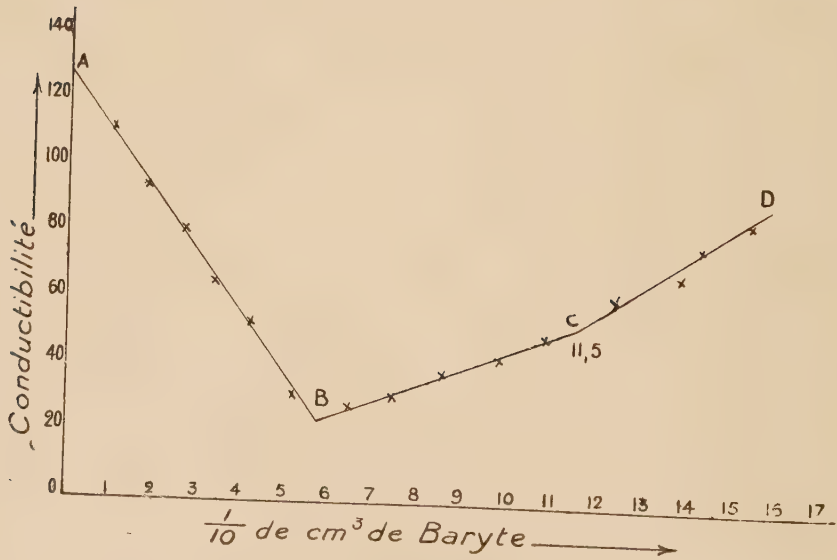


FIG. 15 B

TABLE 1

		1'	2'	3'	4'
1°	acide	28,10	32,76	36,55	41,60
	Co (NH ³) ⁵	8,09	13,40	19,63	25,40
2°	acide	29,32	32,25	36,55	40,71
	Co (NH ³) ⁵	5,00	9,54	16,55	23,30
3°	acide	36,80	39,26	41,50	55,01
	Co (NH ³) ⁵	7,15	12,30	18,45	24,83
4°	acide	39,30	41,92	43,80	45,40
	Co (NH ³) ⁵	6,15	12,70	18,85	22,30

TABLE 2

		1'	2'	3'	4'
1°	acide	30,41	34,24	37,30	41,21
	Co (NH ³) ⁵	11,15	15,01	20,23	25,40
2°	acide	31,94	33,82	37,70	40,47
	Co (NH ³) ⁵	8,01	12,47	17,32	22,33
3°	acide	35,00	37,71	39,64	43,15
	Co (NH ³) ⁵	6,62	9,20	13,85	21,12
4°	acide	39,70	41,92	43,57	47,50
	Co (NH ³) ⁵	7,15	11,16	17,45	26,17

La solution de baryte contient 0,11 molécule par litre.
Les quantités du sel dosées sont :

Fig. 14. — A: 0 gr. 0402; B: 0 gr. 037.

Fig. 15. — A: 0 gr. 0421; B: 0 gr. 0437.

En calculant la proportion d'ion sulfurique total libre, on a, pour Fig. 14:

A..... SO⁴ total libre % =

$$100 \times \frac{1,05 \times 0,00011 \times 96}{0,0402} = 27,6 \%$$

B..... SO⁴ total libre % =

$$100 \times \frac{0,97 \times 0,00011 \times 96}{0,037} = 2,77 \%$$

pour Fig. 15

A..... SO^4 total libre % =

$$100 \times \frac{1,12 \times 0,00011 \times 96}{0,0421} = 28 \%$$

B..... SO^4 total libre % =

$$100 \times \frac{1,15 \times 0,00011 \times 96}{0,0437} = 27,9 \%$$

On a donc la moyenne de SO^4 % = 27,8 %.

La différence entre les nombres obtenus par l'expérience et par le calcul est due à la fois au peu de précision dans la détermination de l'abscisse du point C et à la présence d'eau d'hydratation. Pour confirmer ces résultats, on a recours au dosage à la benzidine à la température ordinaire et au 0°. On trouve par cette méthode une proportion de SO^4 variant de 25,7 % à 26,3 %, ce qui est d'accord avec les résultats du titrage à la baryte et prouve bien qu'on a affaire au sel purpuréo pur. Voilà les résultats d'analyse:

	trouvés				Théorie pour $\left[\text{Co} \frac{(\text{NH}_3)_3}{\text{SO}^4} \right] \text{SO}^4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	1'	2'	3'	4'	
Co %	15,6	15,6	15,5	15,6	15,7
So^4 % Total (So^4 Ba).....	51,1	51,4	51,7	51,5	51,3
So^4 % (benzidine à la t° ordinaire)	25,5	25,3	25,3	25,4	25,6
So^4 % (benzidine à 0°).....	26,3	26,1	26,4	25,7	»
So^4 de So^4H^2 %.....	13	12,9	12,9	13,3	12,8

Tous ces résultats montrent qu'à la température d'ébullition de l'acétone (56°), le sulfate roséo pentamine monoacide se transforme quantitativement au

sein de solution sulfurique en sulfate sulfato pentamine acide d'après l'équation suivante :



On est naturellement conduit à penser qu'à une température au-dessus de la température ordinaire, c'est l'inverse qui se produirait, c'est-à-dire que le sel purpuréo se transformerait en sel monoacide. Mais nous avons essayé en vain d'agiter le mélange de ces deux sels à zéro degré, aucune transformation ne semble se produire.

CHAPITRE VI

SELS EN EQUILIBRE AVEC LA SOLUTION SULFURIQUE DE CONCENTRATION VARIANT DE QUATRE MOLECULES ET DEMIE D'ACIDE PAR LITRE A HUIT MOLECULES ET DEMIE ENVIRON

On a vu dans le chapitre IV que l'équilibre devient de plus en plus difficile à s'établir quand la concentration sulfurique augmente. Pour déterminer la droite N° 2, on a attendu plus de trois semaines. Il est donc facile de prévoir que lorsque la concentration augmente davantage, on doit attendre encore plus longtemps pour que l'équilibre soit établi entre les sels et les solutions. En effet, il a fallu deux mois pour déterminer les huit droites dans la région de concentrations variant de quatre molécules et demie d'acide par litre à huit molécules et demie. Les trois premières ont exigé un mois environ, tandis que pour les cinq autres on n'a pu commencer les analyses qu'au bout de sept semaines d'agitation. Le seul moyen efficace pour vérifier l'équilibre

est naturellement de doser l'acidité du sel par la méthode des conductibilités électriques comme on a dit au chapitre IV. On a constaté que la longueur de la partie rectiligne de la courbe correspondant à la neutralisation de l'acide libre varie très lentement, et qu'il suffit de faire le prélèvement une fois par semaine pour avoir une variation sensible.

Dans la Fig. 16 (I), (II) et (III) représentent les compositions de trois formules en discussion.

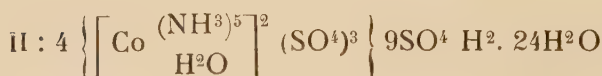
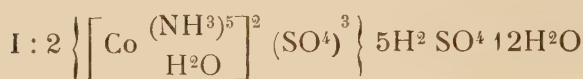


TABLE 1

		1'	2'	3'	4'
1°	acide	38,70	34,71	32,30	29,62
	sel	3,17	23,12	33,91	44,20
2°	acide	41,70	39,32	35,13	29,74
	sel	3,14	14,30	27,72	48,02
3°	acide	44,73	39,31	35,40	31,53
	sel	3,12	20,03	31,50	42,01
4°	acide	47,71	45,41	38,52	34,30
	sel	3,06	11,50	26,91	41,20
5°	acide	51,03	45,72	39,33	34,71
	sel	2,60	17,32	30,08	42,72
6°	acide	53,40	48,52	43	37,43
	sel	3,22	15,05	25,41	39,67
7°	acide	56,01	47,71	39,30	26,27
	sel	4,43	19,32	36,10	60,04
8°	acide	58,53	52,40	43,04	34,75
	sel	7,66	18,53	33,14	50,07

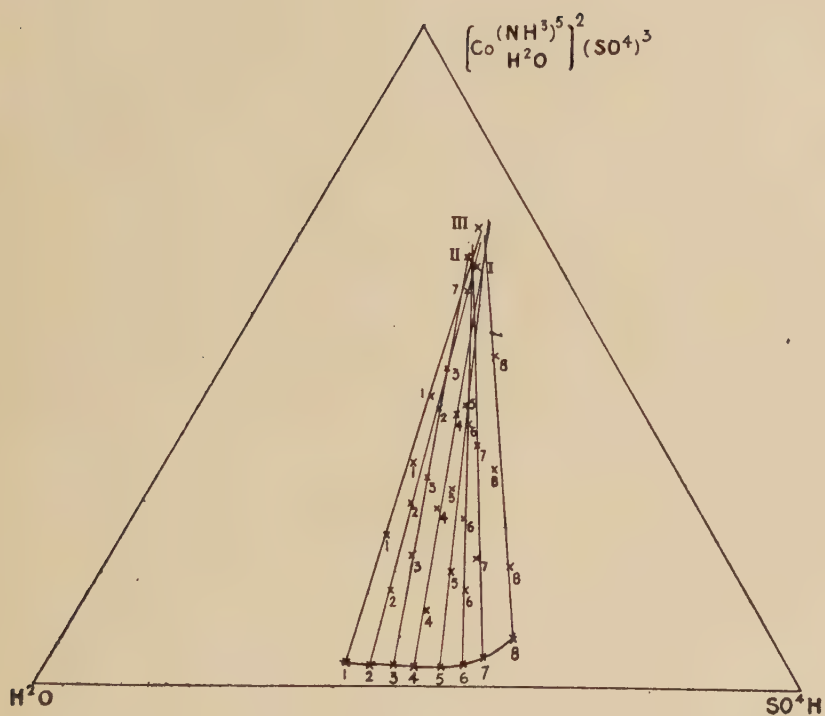


FIG. 16 A

TABLE 2

		1'	2'	3'	4'
1°	acide	38,65	36,12	33,53	31,20
	sel	3,19	15,82	29,27	38,51
2°	acide	41,73	40,03	34,27	31,97
	sel	3,14	10,53	27,73	40,58
3°	acide	44,70	41,63	37,35	26,18
	sel	3,10	13,84	25,26	53,89
4°	acide	47,64	42,71	36,95	31,98
	sel	3,01	17,15	31,10	46,20
5°	acide	51,02	44,82	38,10	35,02
	sel	2,63	18,50	33,10	42,62
6°	acide	53,45	49,25	42,69	36,56
	sel	3,21	12,31	26,52	51,90
7°	acide	56,05	49,71	45,03	37,31
	sel	4,40	16,65	24,02	39,94
8°	acide	58,43	54,25	40,46	31,97
	sel	7,51	15,40	38,48	53,83

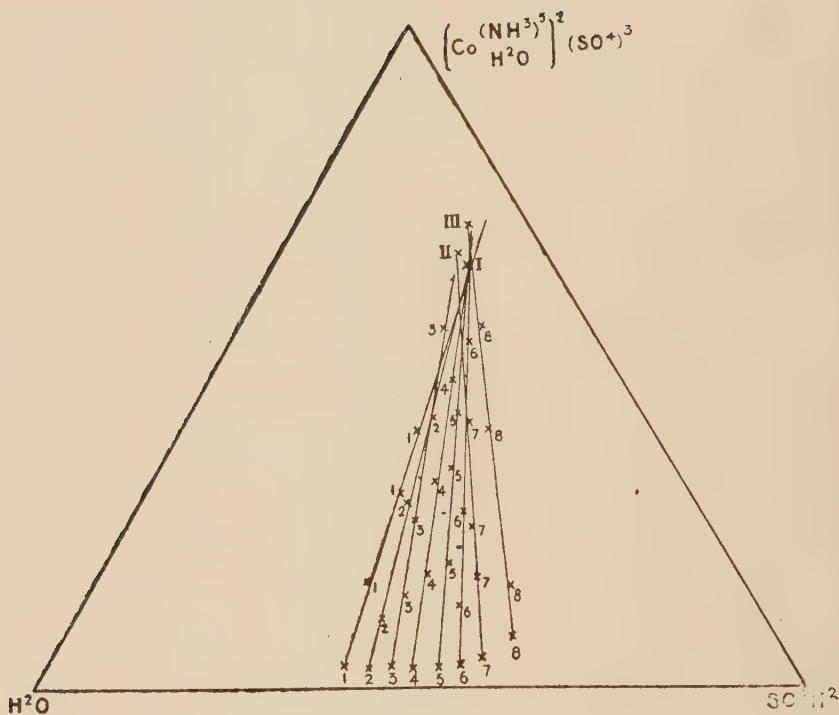


FIG. 16 B

La Fig. 16 montre :

1° Que les droites sont bien déterminées, car non seulement les quatre points représentatifs des « restes » correspondant à un prélèvement s'alignent, mais aussi les droites qui portent le même numéro dans (A) et (B) coïncident.

2° Que s'il y a des points qui sont déterminés par les points d'intersection de deux droites, il n'y en a aucun qui en soit le point de concours de trois.

3° Que si toutes les droites ne se concourent pas en un point, elles aboutissent toutes à une région assez restreinte de la figure où se trouvent les points représentatifs I, II et III des formules en discussion.

De ces résultats d'expériences, on peut tirer les conclusions suivantes correspondant aux faits constatés précédemment :

De 1°, on conclut qu'il y a équilibre entre les sels et les eaux mères de concentrations variant de quatre molécules et demie d'acide sulfurique par litre à huit molécules et demie.

De 2°, on tire la même conclusion que dans la région de concentrations variant d'une demi-molécule d'acide par litre d'eau mère à deux molécules, c'est-à-dire qu'il existe ou bien des sels mixtes ou bien des sels définis dont les intervalles de concentration d'acide correspondants sont trop petits pour que leur composition puisse être déterminée expérimentalement.

Le troisième fait nous montre que, qu'il s'agisse des sels mixtes ou de sels définis, les compositions de ces sels ne doivent pas se différencier beaucoup et qu'elles doivent, de plus, s'approcher de celles des trois formules en discussion.

Cette dernière conclusion met fin aux discussions émises au sujet des 3 formules I, II, et III. On ne doit plus penser que la différence de teneur en acide libre dans les trois formules vient des erreurs d'expérience. Elle provient :

a) Ou bien de l'impureté du sel. Dans le cas du sel de M. Job, on a dû avoir affaire à un mélange de plusieurs sels définis ou mixtes, résultat d'une évaporation trop rapide de solution. Dans le cas du sel de Benrath, c'était probablement le mélange du sel neutre et du sel défini ou mixte correspondant à la concentration de l'eau

mère où il a recueilli le sel; l'agitation n'était pas suffisante pour établir l'équilibre.

b) Ou bien de la différence de nature des sels. Comme on voit dans la Fig. 16, la composition du sel défini ou mixte varie avec la concentration sulfurique de l'eau mère. Les sels analysés pour déterminer les formules pouvaient être de composition différente, chacun correspond à une concentration donnée dans laquelle il a été recueilli.

Dans la table suivante, on trouve les résultats d'analyses des huit sels correspondant aux huit droites déterminées. On voit que leur composition est différente de celles des trois formules I. II et III, tout en s'en approchant beaucoup :

	Co %	So ⁴ %
	12,32	54,50
	12,71	54,84
	12,84	54,90
	12,93	54,44
	12,99	54,70
	13,05	54,62
	13,15	54,55
	13,13	54,76
Formule I	12,2	54,70
Formule II (1)		
Formule III	13,4	54,6

(1) On ne donne pas les nombres correspondant à la formule II, qui représente le sel déshydraté par l'acide sulfurique. Dans la fig. 16 le point II représente la formule de Jorgenson à 24H²O, nombre approché.

CHAPITRE VII

REGION DES CONCENTRATIONS SULFURIQUES OU LES EQUILIBRES NE S'ETABLISSENT PAS OU S'ETABLISSENT TRES DIFFICILEMENT ENTRE LES SELS ET LEURS SOLUTIONS SULFURIQUES

On voit dans le chapitre précédent que lorsque la concentration sulfurique atteint huit molécules d'acide par litre, l'équilibre entre le sel et l'eau mère ne s'établit déjà qu'au bout de deux mois d'agitation. Il est donc logique de prévoir que quand la concentration augmente davantage, l'équilibre s'établira plus difficilement encore. C'est ce que l'expérience a confirmé. En effet, quand la concentration dépasse huit molécules et demie d'acide par litre, l'évolution du système devient tellement lente qu'à son tour le dosage à la baryte ne nous donne plus aucun renseignement. Sachant que l'équilibre serait long à s'établir, on n'a effectué le premier prélèvement de l'échantillon, pour le doser à la baryte, qu'au bout de six semaines d'agitation, et à partir de ce moment on répétait cette opération une fois par semaine. On a cru tout d'abord que l'équilibre s'était déjà établi en sept semaines, car la longueur de la partie de la courbe caractéristique du sel, correspondant à la neutralisation de l'acide libre et rapportée à la même quantité de sel, restait presque invariable pour

les premiers deux ou trois prélèvements. On s'est hâté donc de faire le premier prélèvement pour déterminer la première droite. Or, à notre grand étonnement, les points représentatifs des restes ne s'alignent pas, et ce même phénomène se répète pour tous les autres prélèvements effectués dans les autres éprouvettes.

La Fig. 17 (B) et la table II montrent quelques-uns de ces résultats qui traduisent le non-équilibre du système. On juge donc inutile de continuer cette vérification. On attend, sans vérification aucune, douze à treize semaines pour effectuer les analyses, car si l'équilibre ne s'établit pas avec une durée pareille, c'est qu'il ne s'établirait jamais ou qu'au bout d'un temps trop long à attendre. Voici les résultats obtenus :

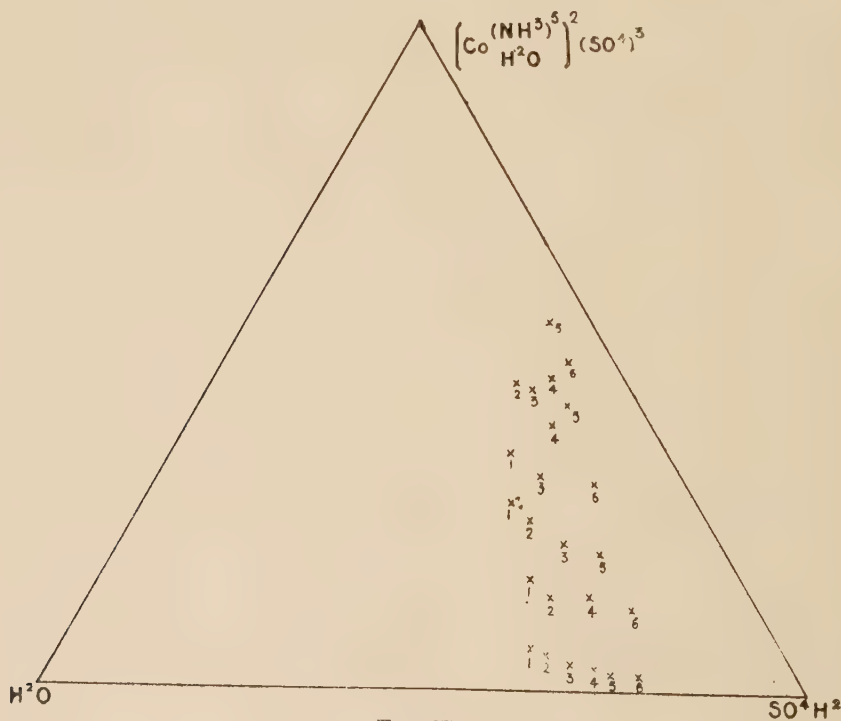


FIG. 17 A

TABLE 2

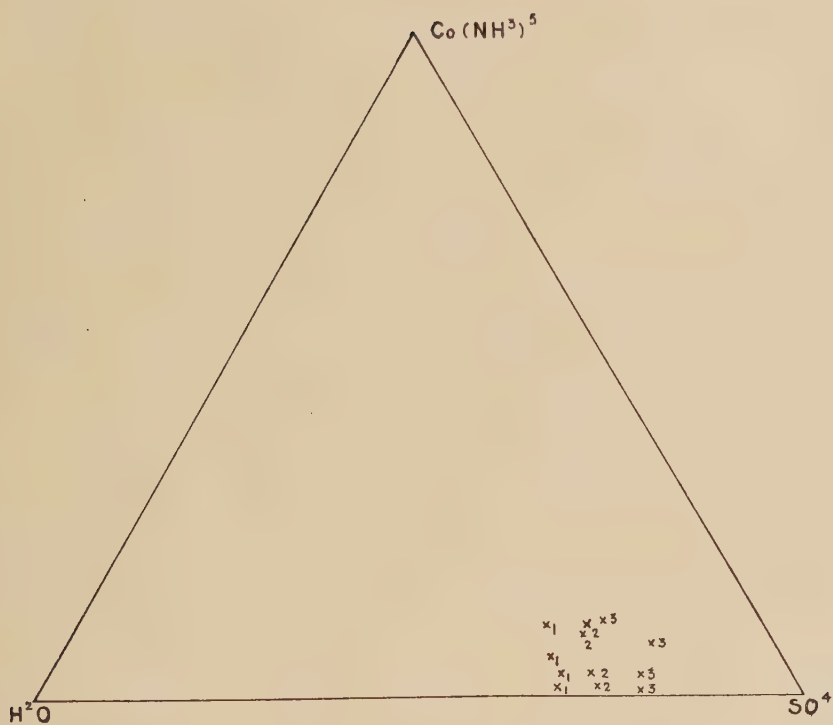
1°	acide	60,50	54,20	48,40	34,64
	sel	57,71	18,17	31,05	53,61
2°	acide	63,19	59,84	47,30	44,20
	sel	5,00	12,43	27,55	45,19
3°	acide	66,34	59,70	48,22	
	sel	43,80	18,70	37,38	

La Fig. 17 A montre qu'aucune droite n'est déterminée avec les points représentatifs des restes. Pour voir s'il y a la formation d'autres sels que les sels roséo acides, on essaye de voir si les points représentatifs, calculés en prenant $\text{Co}(\text{NH}_3)^5$, SO^4 et H_2O comme constituants indépendants, ne se trouvent sur une même droite. On n'en donne ici que quelques exemples :

TABLE III

1°	So^4	66,91	66,72	64,34	60,71
	$\text{Co}(\text{NH}_3)^5$	1,35	3,34	5,96	10,80
2°	So^4	72,45	71,33	66,61	66,22
	$\text{Co}(\text{NH}_3)^5$	0,81	3,34	9,33	10,90
3°	So^4	78,51	77,13	71,21	68,30
	$\text{Co}(\text{NH}_3)^5$	0,54	2,81	7,25	11,50

La Fig. 18 montre que la phase solide du système n'est pas une espèce définie et homogène constituée par les constituants indépendants $\text{Co}(\text{NH}_3)^5$, SO^4 et H_2O qui n'ont aucune raison de se détruire au sein de la solution, ce qui prouve d'une façon définitive qu'il n'y a pas équilibre entre les sels et les eaux mères.



TROISIÈME PARTIE

Etude des sulfates diaquotétrammoniques acides en équilibre avec leurs solutions sulfuriques de concentrations croissantes

CHAPITRE PREMIER

SELS ROSEO-TETRAMMINES EN EQUILIBRE AVEC
LES EAUX MERES DE CONCENTRATION VA-
RIANT DE ZERO A TROIS MOLECULES ET DEMIE
D'ACIDE SULFURIQUE PAR LITRE.

Les sulfates roséotétrammines acides ont été, jusqu'à maintenant, peu étudiés. M. Job en a bien préparé par l'évaporation d'une solution de sulfate diroséo neutre dans l'acide sulfurique étendu, par dissolution de sulfate carbonato dans le SO^4H^2 moyennement concentré, etc. Mais comme ces produits n'offraient pas de garantie de

pureté, il n'a pas insisté sur leur composition. La méthode des restes nous offrant un moyen précieux pour vérifier la pureté d'une espèce chimique au sein de sa solution, on peut reprendre leur étude en les étudiant systématiquement par cette méthode comme dans le cas des sels pentammoniques.

Ces opérations sont tout à fait analogues à celles qui ont été effectuées dans l'étude des pentamines acides. On prépare du sel diaquotétrammine neutre en grande quantité, on le met dans des éprouvettes contenant de la solution sulfurique à concentrations croissantes, on agit en en prélevant un peu de temps en temps pour le titrage à la baryte par la méthode des conductibilités électriques, et en même temps on mesure la densité de l'eau mère.

Les sels n'étant pas ou étant peu acides dans la solution sulfurique étendue, le titrage à la baryte nous renseigne peu sur l'équilibre du système, car dans toutes les courbes construites à cet effet, la partie rectiligne correspondant à la neutralisation de l'acide libre est peu marquée. Dans l'intervalle de concentrations variant de zéro molécule à trois molécules et demie d'acide par litre, c'est la mesure de densité des eaux mères qui nous fournit des renseignements sur l'équilibre entre les sels et leur solution.

On constate que dans les solutions étendues, la solubilité du sel neutre de tétrammine est beaucoup plus grande que celle du sel de pentammine, mais l'équilibre s'établit aussi promptement que dans le cas de ce dernier. Au bout de quatre ou cinq jours, la densité des

eaux mères ne varie plus, et on peut commencer les analyses pour la détermination des droites.

La Fig. 19 montre que l'équilibre est bien établi, les droites sont bien déterminées par les points représentatifs des restes. On voit que si les droites 3°, 4°, 5°, 6° et 7° passent par un même point II, les droites 2° et 8° ne concourent nullement en ce point, ce qui montre nettement que dans cet intervalle de concentration il existe plus d'une sorte de sels définis. On va les étudier séparément.

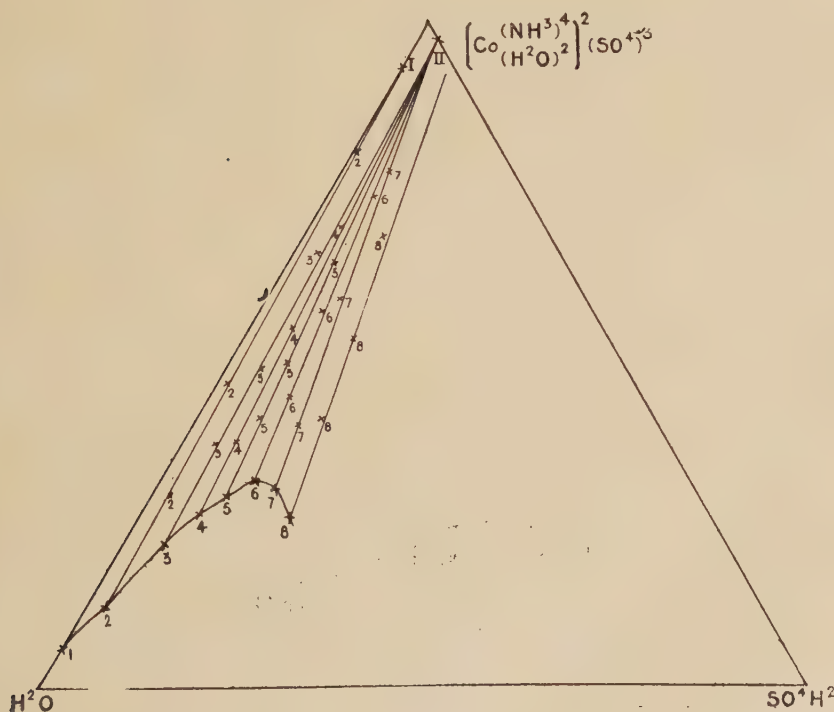


FIG. 19 A

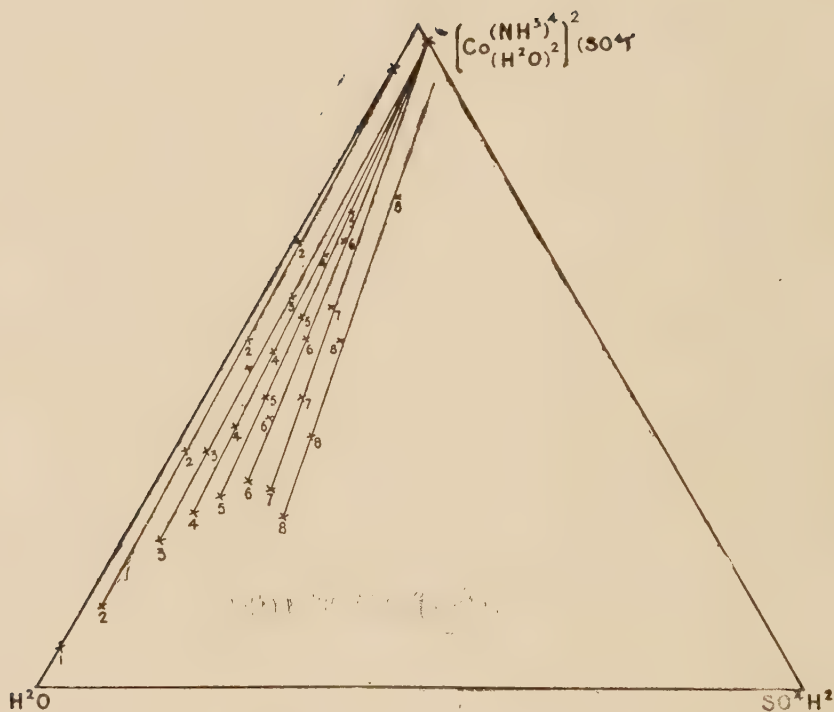
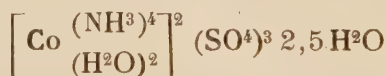


FIG. 19 B

A) La droite 2° passe par le point représentatif I du sulfate diroséo-tétrammine neutre.



et l'eau mère qui lui correspond contient à peu près une demi-molécule d'acide par litre. On en conclut que lorsque la concentration varie de zéro molécule d'acide par litre à une demi-molécule, la phase solide en équilibre avec la solution est le sulfate diroséo neutre lui-même.

La fig. 20 donne deux courbes obtenues par le titrage de 0 gr. 401 de sel (A) et 0 gr. 0393 de même sel (B) à

l'aide d'une solution de baryte contenant 0,11 molécules par litre. Elles sont bien les courbes caractéristiques du sulfate diroséotétramine neutre.

TABLE 1

		1'	2'	3'	4'
1°	acide	0			
	sel	6,08			
2°	acide	2,76	2,71	0,97	0,21
	sel	12,15	36,22	46,10	80,90
3°	acide	4,02	4,62	4,62	3,08
	sel	17,31	36,40	47,70	65,22
4°	acide	7,70	6,92	76,38	4,23
	sel	26,18	36,90	53,82	68,91
5°	acide	9,62	8,09	7,45	6,46
	sel	28,50	40,51	48,50	63,41
6°	acide	12,30	10,75	8,09	6,16
	sel	30,95	43,61	56,40	73,50
7°	acide	15,41	13,85	9,62	6,53
	sel	29,82	39,24	58,20	77,10
8°	acide	19,65	16,20	14,24	10,38
	sel	25,41	40,25	52,20	67,70

TABLE 2

		1'	2'	3'	4'
1°	acide	0			
	sel	6,08			
2°	acide	2,71	1,77	1,54	7,70
	sel	12,10	35,98	52,25	67,30
3°	acide	4,05	4,62	38,25	4,24
	sel	17,29	35,60	48,00	58,71
4°	acide	7,73	6,38	5,78	5,22
	sel	26,25	39,40	50,71	65,19
5°	acide	9,66	8,07	69,20	5,40
	sel	28,52	43,91	55,91	71,75
6°	acide	12,32	10,23	9,20	6,77
	sel	30,90	40,71	52,30	67,20
7°	acide	15,37	13,22	10,00	
	sel	29,81	43,75	57,40	
8°	acide	19,63	16,90	13,72	10,40
	sel	25,45	38,00	52,30	73,80

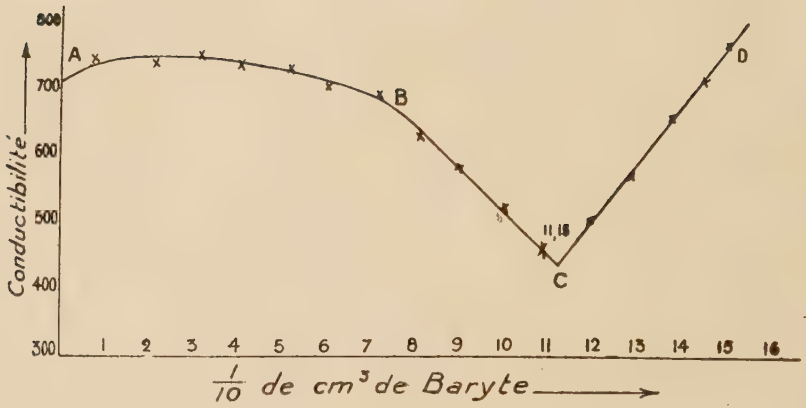


FIG. 20 A

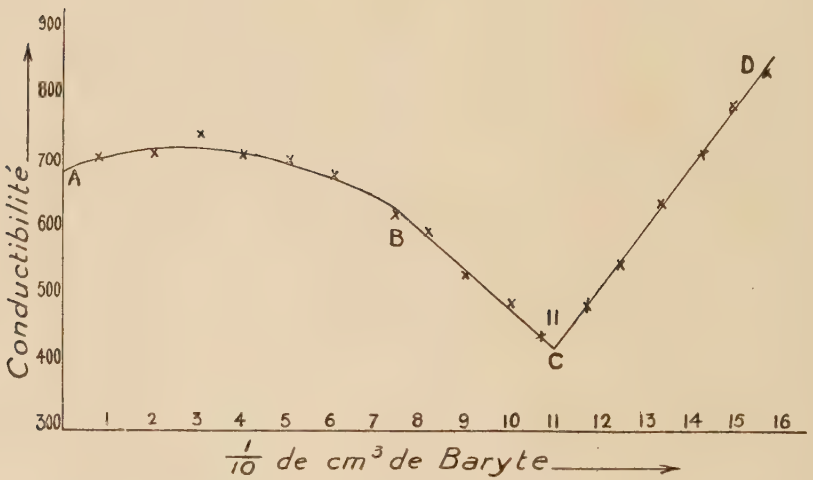


FIG. 20 B

Pour (A), on a :

$$\text{SO}^4 \% = \frac{0,00011 \times 1,12 \times 96}{0,0401} = 29,35 \%$$

Pour (B), on a :

$$\text{SO}^4 \% = \frac{0,00011 \times 1,1 \times 96}{0,0393} = 29,6 \%$$

La moyenne est donc :

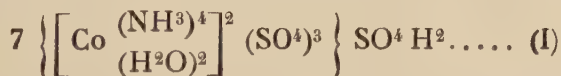
$$\text{So}^4 \% = 29,48 \%$$

Le pourcentage d'acide sulfurique total du sulfate est, par conséquent :

$$\frac{3}{2} \times 29,48 = 44,25 \%$$

C'est le nombre théorique (44,1 %) à moins d'un pour cent près.

B) Lorsque la concentration en acide sulfurique va en croissant, la solubilité du sel neutre augmente, elle passe par un maximum pour diminuer ensuite. Jusqu'au maximum, la phase solide en équilibre avec les eaux mères est constituée par un seul sel défini. En effet, les cinq droites déterminées dans l'intervalle de concentrations variant entre une demi-molécule et trois molécules d'acide par litre, concourent au point II de la figure qui représente 2,3 % d'acide et 97,7 % de sel neutre anhydre. Si l'on fait le calcul, on trouve que cette composition correspond à la formule suivante :



Ce sel est anhydre car son point représentatif se trouve sur le côté du triangle.

L'existence d'un sel contenant une aussi petite proportion d'acide libre nous paraissant un peu singulière, nous avons cherché à la confirmer par le dosage du sel à la baryte.

La courbe (A) (fig. 21) se rapporte au dosage de 0 gr. 0387 du sel qui correspond à la droite 4° ; la

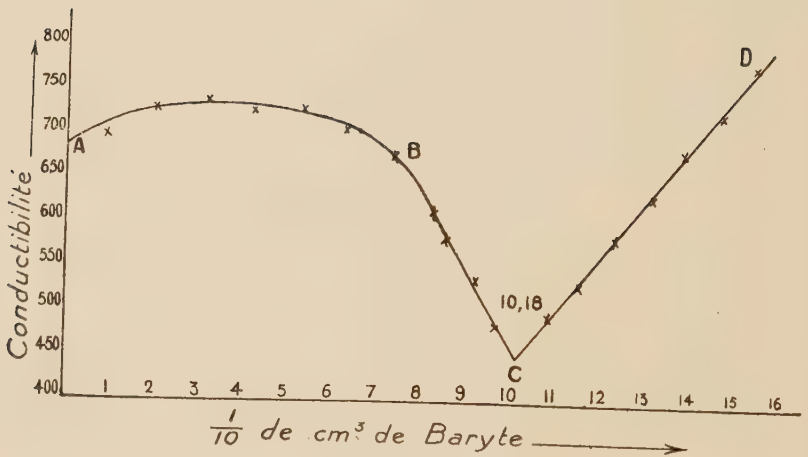


FIG. 21 A

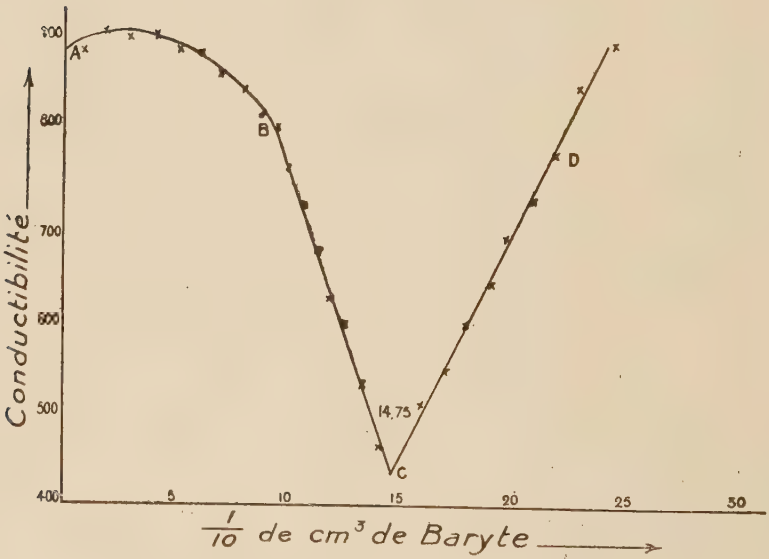


FIG. 21 B

courbe (B) de la même figure au dosage de 0 gr. 0565 du sel correspondant à la droite 7°. La baryte employée contient 0,119 molécule par litre.

Ces courbes sont caractéristiques du sulfate diaquo. Mais si le premier point (A ou B) correspondant à l'addition du premier 1/10 de cm³ de baryte montre que le sel contient un peu d'acide, il ne nous permet pas de calculer sa quantité exacte. Ceci est compréhensible, étant donné le peu d'acide que contient la formule (1).

En effet :

$$7 \left\{ \left[\text{Co} \frac{(\text{NH}_3)^4}{(\text{H}_2\text{O})^2} \right]^2 (\text{SO}_4)^3 \right\} \text{SO}_4\text{H}_2 = 4396, \text{ et}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \% = \frac{98}{4396} = 2,22 \%$$

0 gr. 0387 et 0 gr. 0565 du sel contiennent respectivement 0 gr. 000897 et 0 gr. 00125 d'acide, soit 0 mol. 00000855 et 0 mol. 0000128. Comme chaque 1/10 de cm³ de baryte contient 0 mol. 0000119, on voit que dans le premier cas le premier 1/10 de cm³ de baryte est déjà plus que suffisant pour neutraliser tout acide que contient le 0 gr. 0387 de sel. Dans ces conditions, on n'arrive naturellement pas à déterminer la partie rectiligne de la courbe qui correspond à la neutralisation de l'acide, et on prendrait le sel acide pour un sel neutre.

Si, au contraire, la quantité du sel employée pour le dosage est de l'ordre de décigramme, le volume de l'acide nécessaire pour la neutralisation de l'acide contenu dans le sel doit être suffisant pour nous permettre de déterminer la partie rectiligne correspondante. Les courbes (A) et (B) de fig. 22 donnent les résultats des dosages effectués sur 0 gr. 23 et 0 gr. 241 de sel. La droite AA' correspond à la neutralisation de l'acide libre. La solu-

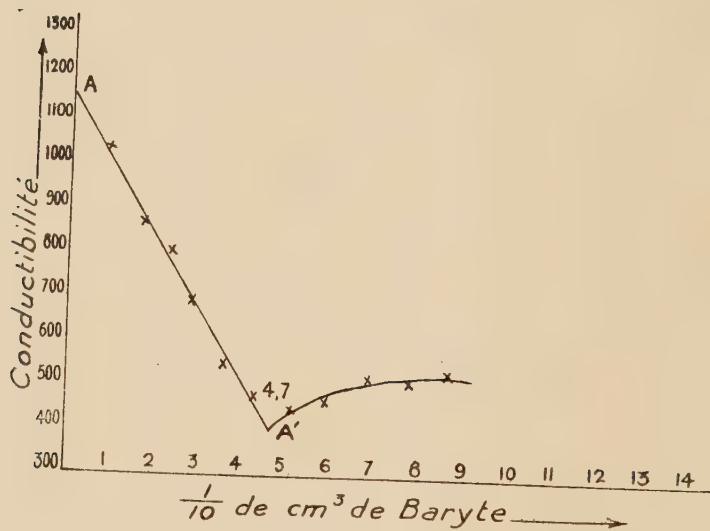


FIG. 22 A

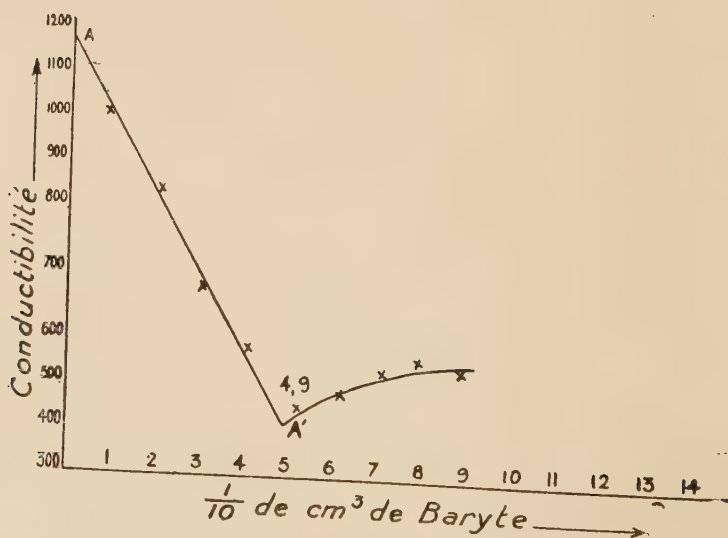


FIG. 22 B

tion de baryte contient 0 mol. 119 par litre. Si la formule II est exacte, la discontinuité devra avoir lieu à 4,39 dans (A) et à 4,6 dans (B). Or, on a trouvé 4,7 et 4,9, l'approximation est assez bonne. Le léger excès d'acide s'explique si l'on admet que le sel n'était pas bien lavé.

C) La droite 8° (fig. 18) est bien déterminée par trois points représentatifs des restes, le quatrième s'en écarte un peu. Elle ne concourt en aucun point avec les autres droites. Ce cas a été rencontré dans l'étude des sels de pentammine, mais, au lieu d'en conclure ici l'existence dans ce petit intervalle de concentrations (entre 3 molécules à 3 molécules et demie d'acide par litre) des sels mixtes, il est plus logique de penser qu'on a affaire au mélange des sels II et III; l'écartement du quatrième point de la droite tracée est ainsi expliqué.

CHAPITRE II

SULFATE DIROSEO-TETRAMMINE MONOACIDE

Comme dans le cas des sels de pentammine, la solubilité du sulfate tétrammine neutre diminue quand la concentration sulfurique dépasse trois molécules par litre et en même temps l'équilibre devient de plus en plus difficile à établir. On abandonne la vérification de l'équilibre par la mesure de la densité des eaux mères qui, l'expérience le montre, ne nous renseigne plus en rien. Comme dans le cas du sulfate roséo-pentammonique, on a recours au titrage à la baryte pour s'assurer de l'équilibre du système. Mais ici il se produit un phénomène assez curieux. Quand la concentration atteint cinq molécules d'acide par litre, la solution sulfurique commence par dissoudre des quantités considérables de sel tétrammine, la solution reste rouge foncé pendant plusieurs jours, sa densité semble parfaitement constante. Au bout d'un certain temps, variant entre trois jours et une semaine, le sel précipite d'un seul coup de sa dis-

solution, qui devient alors rouge clair et parfois se prend en masse. Ce phénomène se produit régulièrement pour les sels en équilibre avec les eaux mères de concentrations variant de cinq à dix molécules d'acide par litre.

Parmi les treize droites qui sont figurées dans la fig. 23, les cinq ou six dernières ont exigé un temps très long pour leur détermination. La solubilité diminue jusqu'à minimum puis remonte assez rapidement au lieu de rester constante comme dans le cas des sels de pentammine. La phase solide qui reste en équilibre avec les eaux mères est, comme le montre la fig. 23, constituée par un seul sel défini dont la composition est représentée par le

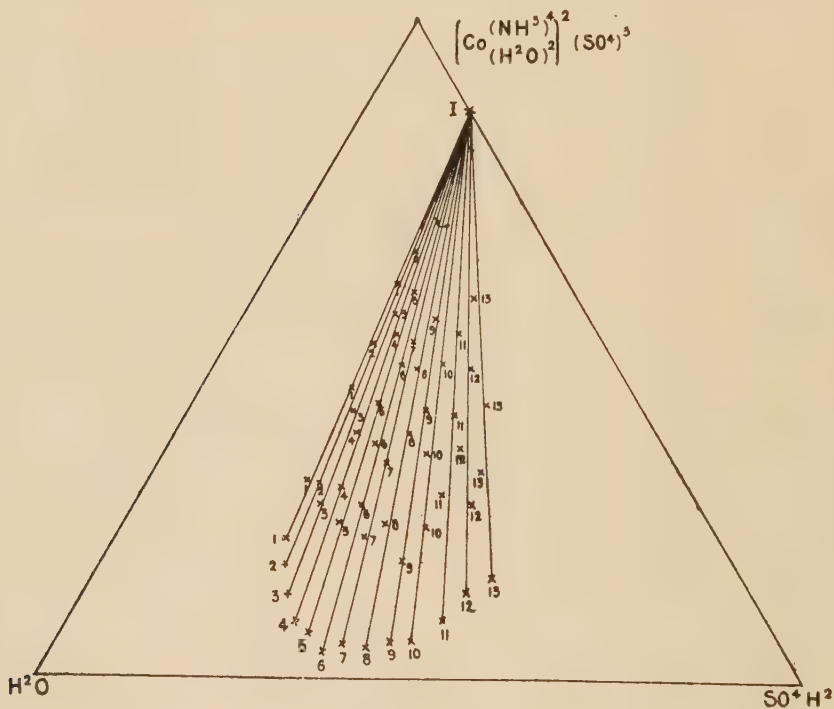


FIG. 23 A

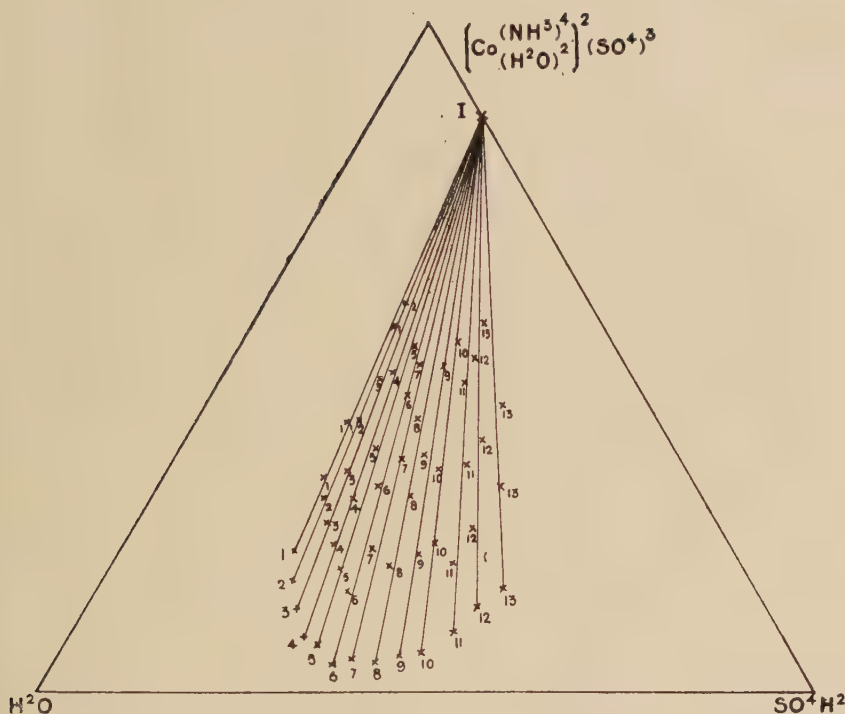


FIG. 23 B

point I, point de concours des 13 droites. La concentration varie dans d'assez larges limites, la première droite correspond à une concentration de quatre molécules d'acide par litre, et la 13^e à 10 molécules.

TABLE 1

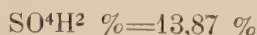
		1'	2'	3'	4'
1°	acide	22,70	20,81	19,25	18,10
	sel	21,24	32,10	40,45	54,81
2°	acide	24,61	22,37	21,19	18,32
	sel	16,95	29,04	40,55	58,30
3°	acide	27,30	24,61	23,43	20,81
	sel	12,45	25,40	33,10	46,95
4°	acide	30,40	27,10	26,47	21,95
	sel	8,51	22,30	28,90	47,70
5°	acide	32,71	30,00	25,40	22,30
	sel	6,92	18,50	36,30	51,90

6°	acide	35,80	32,40	28,25	25,37
	sel	4,23	15,42	30,80	44,51
7°	acide	38,50	32,40	29,21	24,60
	sel	50,05	21,57	35,01	49,00
8°	acide	41,61	35,81	33,50	28,50
	sel	4,38	19,11	29,42	40,80
9°	acide	43,92	38,51	32,10	27,90
	sel	53,80	20,41	35,41	48,61
10°	acide	46,55	40,20	35,00	27,70
	sel	6,15	22,30	33,43	52,50
11°	acide	49,20	43,92	38,55	31,92
	sel	8,85	19,25	34,01	46,40
12°	acide	50,03	43,92	38,50	30,75
	sel	13,10	24,63	37,70	50,20
13°	acide	51,91	44,25	38,52	29,75
	sel	15,80	30,81	43,00	55,40

TABLE 2

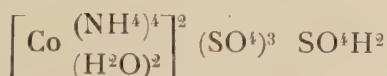
		1'	2'	3'	4'
1°	acide	22,75	21,17	19,65	18,11
	sel	21,30	30,02	43,81	59,52
2°	acide	24,58	23,11	19,25	17,75
	sel	16,88	29,44	50,41	64,75
3°	acide	27,31	24,60	21,92	20,00
	sel	12,40	26,14	40,41	55,00
4°	acide	30,45	26,15	24,20	18,10
	sel	8,47	28,90	37,30	51,90
5°	acide	32,75	28,50	24,60	20,81
	sel	6,90	23,45	41,51	58,31
6°	acide	35,85	30,04	26,94	24,62
	sel	4,33	26,14	35,40	47,40
7°	acide	38,48	32,70	30,07	24,23
	sel	50,12	21,48	32,39	50,91
8°	acide	41,56	34,70	30,80	26,95
	sel	4,43	23,30	40,61	47,05
9°	acide	43,93	39,40	31,10	25,41
	sel	53,77	17,70	40,50	54,61
10°	acide	46,50	40,03	34,60	30,05
	sel	6,20	22,70	37,70	47,25
11°	acide	49,24	39,62	35,41	25,86
	sel	8,83	27,71	32,32	52,30
12°	acide	50,08	44,25	38,10	33,50
	sel	13,08	26,55	34,93	46,92
13°	acide	51,93	43,01	38,50	28,90
	sel	15,84	23,45	41,30	57,52

Le point I de la fig. 23 représente la composition de :

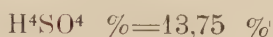


et sel neutre anhydre $\text{\%} = 86,13 \text{ \%}$

ce qui correspond, à moins d'un 1/100 près, à la composition d'un sel monoacide anhydre de la formule suivante :



La composition théorique de ce sel est :



Le dosage du sel à la baryte par la méthode des conductibilités électriques nous donne toujours des nombres trop forts pour la proportion de l'acide libre et l'excès est autant plus exagéré que le sel est recueilli dans la solution plus acide. C'est que la quantité d'acide retenue mécaniquement par le sel est d'autant plus considérable que le milieu où on le recueille est plus acide. Les fig. 24 et 25 montrent les résultats de quelques uns des nombreux dosages effectués.

La courbe (A) de fig. 24 se rapporte au dosage de 0 gr. 0471 de sel correspondant à la droite 4° ; la courbe (B) de la même figure montre les résultats du dosage de 0 gr. 0733 de sel correspondant à la droite 8°. Quant aux courbes (A) et (B) de fig. 25, elles donnent les résultats des dosages effectués sur deux sels correspondant respectivement à la droite 11° et 13°. La première se rap-

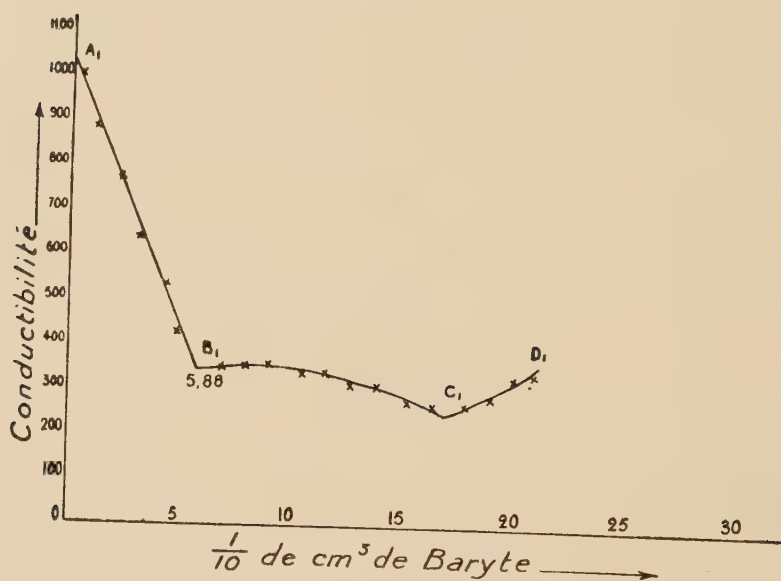


FIG. 24 A

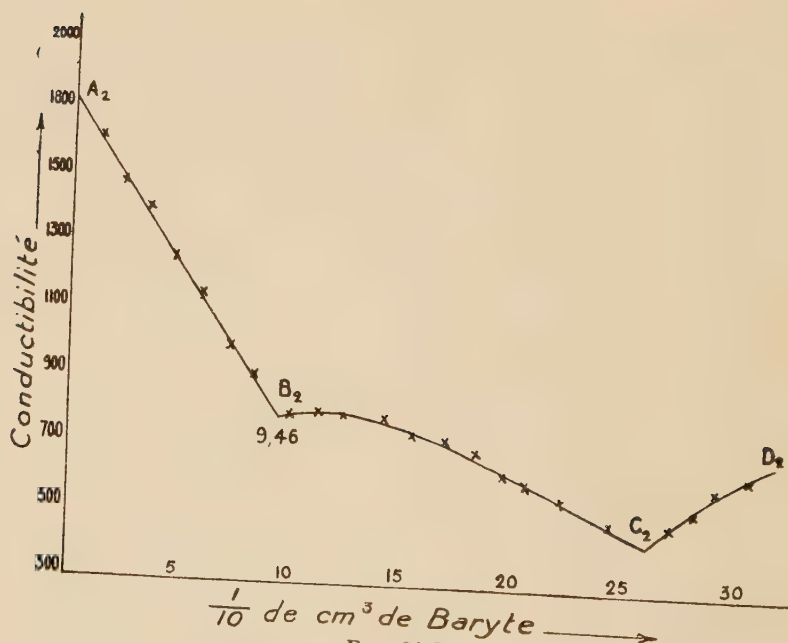


FIG. 24 B

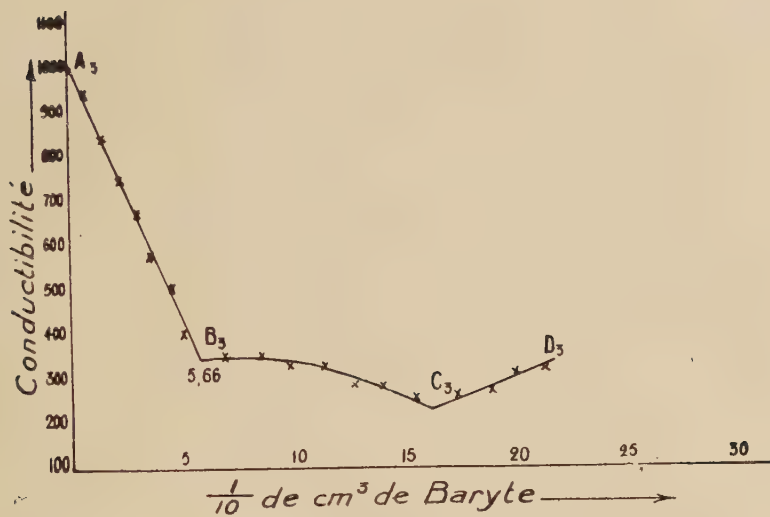


FIG. 25 A

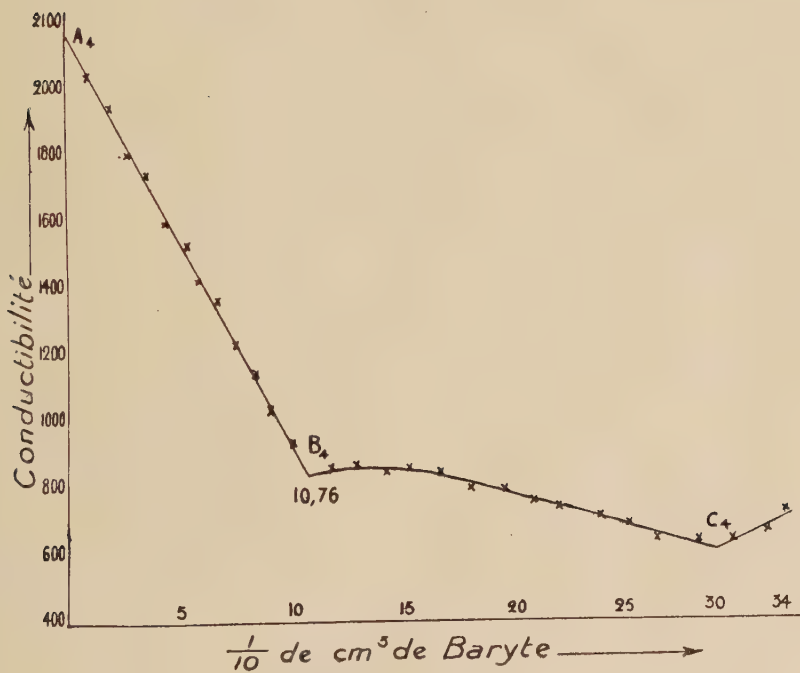


FIG. 25 B

porte à 0 gr. 0445 et la deuxième à 0 gr. 0836. La solution de baryte contient toujours 0,119 molécule par litre.

Les points B₁, B₂, B₃ et B₄ correspondent respectivement à 0 cm³ 588, 0 cm³ 946, 0 cm³ 566 et 0 cm³ 076. En calculant l'acide libre correspondant, on trouve,

Pour B₁ :

SO⁴ de SO⁴H² % =

$$100 \times \frac{0,588 \times 0,000119 \times 96}{0,0473} = 14,25 \%$$

Pour B₂ :

SO⁴ de SO⁴H² % =

$$100 \times \frac{0,942 \times 0,000119 \times 96}{0,0733} = 14,67 \%$$

Pour B₃ :

SO⁴ de SO⁴H² % =

$$100 \times \frac{0,566 \times 0,000119 \times 96}{0,0445} = 14,52 \%$$

Pour B₄ :

$$\text{SO}^4 \text{ de SO}^4\text{H}^2 \% = \frac{1,076 \times 0,000119 \times 96}{0,0836} = 14,71 \%$$

La moyenne est :

$$\text{SO}^4 \text{ de SO}^4\text{H}^2 = 14,54 \%$$

Comme le nombre théorique est 13,6 %, le nombre trouvé est trop fort. On ne donne pas les résultats des dosages à la benzidine, ils donnent toujours des nom-

bres trop forts (une trentaine de pareils dosages ont été effectués).

En résumé, l'existence du sel diaquotétrammine monoacide est hors de doute. Les nombres trop forts, trouvés pour l'acide libre, sont dus à la présence de l'acide retenu mécaniquement.

CHAPITRE III

REGION DE CONCENTRATIONS SULFURIQUES OU L'EQUILIBRE NE S'ETABLIT PAS ENTRE LES SELS ET LES EAUX MERES.

Dès que la concentration dépasse dix molécules d'acide par litre, on attend en vain l'établissement de l'équilibre. Malgré la constance de la densité de l'eau mère et de la longueur de la partie rectiligne de la courbe correspondant à la neutralisation de l'acide libre, les analyses nous donnent des points représentatifs des restes qui ne se trouvent pas sur une même droite. La fig. 26 nous montre les résultats d'analyses, on y remarque qu'aucune droite ne peut être déterminée. La fig. 27 nous confirme l'absence d'équilibre entre les sels et eaux mères. Les groupements $\text{Co (NH}_4\text{)}^4$ et So^4 n'ayant aucune raison de se détruire, s'il y a la formation d'autres sels que les sels roséo-acides, les points représentatifs, rapportés à ces groupements, doivent s'aligner, et on trouve

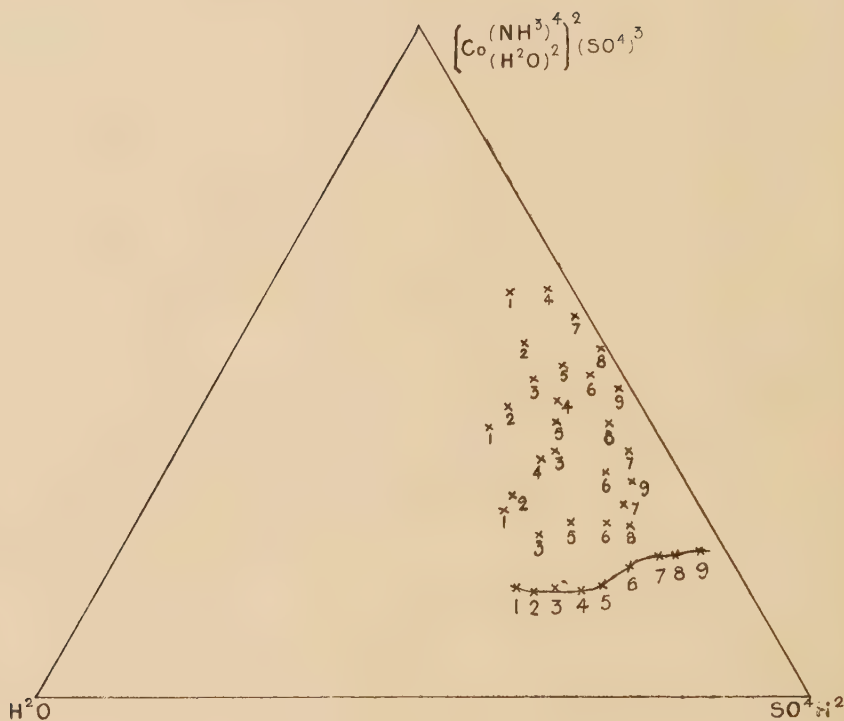


FIG. 26 A

TABLE 1

		1'	2'	3'	4'
1°	acide	54,30	46,85	38,50	31,90
	sel	16,16	27,71	40,05	60,04
2°	acide	56,95	46,82	40,08	37,71
	sel	15,39	30,03	43,10	52,30
3°	acide	59,20	53,05	49,25	41,10
	sel	16,20	23,82	36,40	46,90
4°	acide	62,81	48,10	45,47	36,23
	sel	15,75	35,00	43,92	60,30
5°	acide	65,40	56,50	47,35	43,82
	sel	16,22	25,80	40,75	49,20
6°	acide	66,98	60,75	57,00	48,10
	sel	19,25	25,82	33,25	47,40
7°	acide	70,03	61,55	58,48	41,95
	sel	20,76	28,48	36,20	56,20
8°	acide	72,25	64,20	53,80	47,75
	sel	20,73	25,42	40,45	51,12
9°	acide	75,00	60,80	52,75	
	sel	21,58	31,90	45,40	

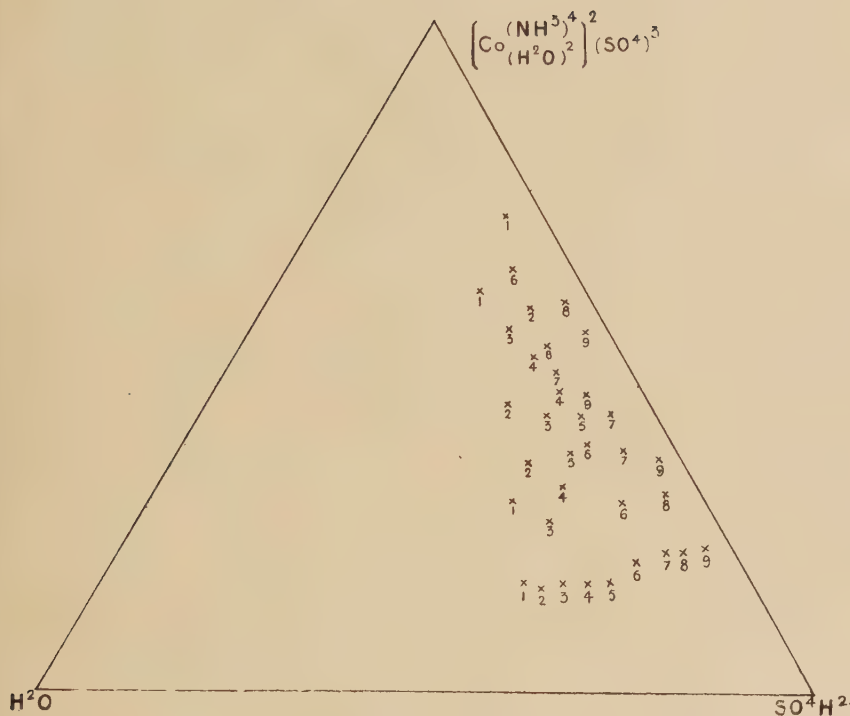


FIG. 26 B

TABLE 2

		1'	2'	3'	4'
1°	acide	54,32	46,14	26,55	24,24
	sel	16,20	28,50	59,60	70,85
2°	acide	56,91	45,80	38,40	34,21
	sel	15,33	34,30	42,80	57,50
3°	acide	59,23	52,70	44,60	33,50
	sel	16,18	25,40	41,36	54,00
4°	acide	62,82	51,60	44,25	38,50
	sel	15,77	30,57	45,00	50,10
5°	acide	65,40	50,10	48,90	
	sel	16,27	35,81	41,40	
6°	acide	66,82	60,78	51,60	29,21
	sel	19,24	28,10	36,90	63,00
7°	acide	69,89	56,95	52,75	42,30
	sel	20,66	36,23	41,53	47,75
8°	acide	72,17	65,50	39,30	38,55
	sel	20,68	29,80	51,60	58,06
9°	acide	75,05	61,50	48,10	43,10
	sel	21,62	35,05	44,70	53,75

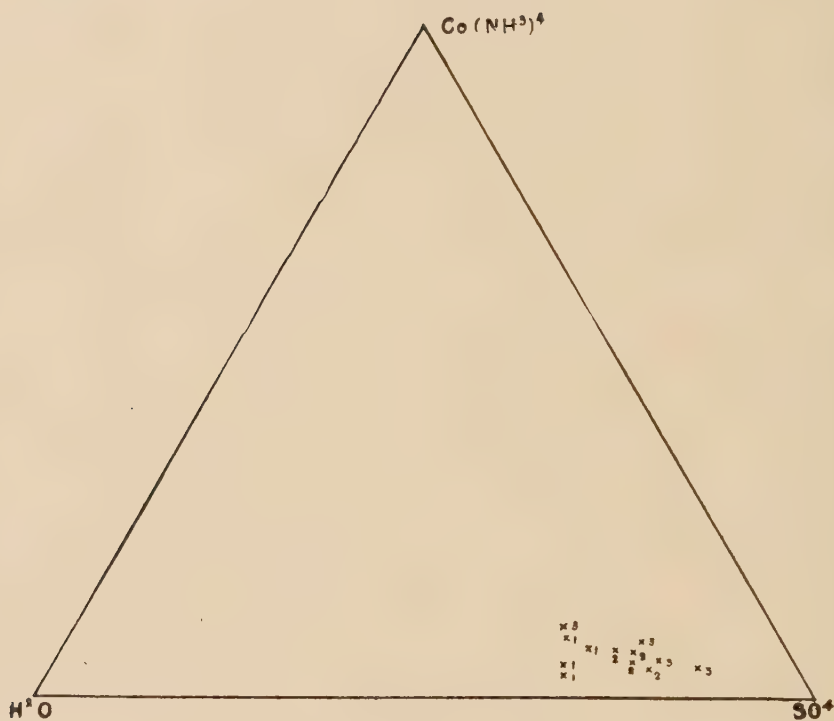


FIG. 27

TABLE 3

1°	So ⁴ %	66,30	65,27	67,21	63,90
	Co (NH ³) ⁴	3,36	4,95	7,55	9,20
2°	So ⁴	77,21	74,10	73,66	71,42
	Co (NH ³) ⁴	3,99	5,35	6,90	9,82
3°	So ⁴	83,30	77,41	73,81	62,26
	Co (NH ³) ⁴	4,30	5,26	8,37	10,60

le contraire. Les trois groupes 1°, 2° et 3° des points sur la fig. 26 correspondent aux groupes 3°, 6° et 8° de la figure.

Cependant si les quatre points représentatifs correspondant à chaque concentration ne s'alignent pas exac-

tement, ils ne s'écartent pas beaucoup de la droite tracée entre les points figuratifs de l'eau mère et du sel mono-acide on en conclut que les sels en évolution finiraient probablement par se transformer en sel monoacide si l'on attendait un temps suffisamment long.

CONCLUSION

Le travail précédent avait pour but d'étudier systématiquement par la méthode des restes les sulfates cobaltiaquoopentammoniaque et cobaltidiaquotétrammoniaque en équilibre avec leur solution sulfurique, et en même temps de résoudre les deux questions importantes qui se sont posées à la suite des travaux de divers auteurs :

1° Discordance entre les formules attribuées vraisemblablement par divers auteurs à un seul et même corps (sulfate roséopentammine d'acide) ;

2° Désobéissance à la règle des phases au cours de cristallisation des sels roséo et purpuréo dans leurs solutions sulfuriques.

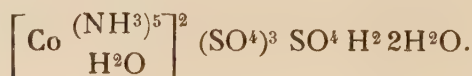
Le sulfate roséopentammine neutre, agité à la température ordinaire au sein de sa solution sulfurique se transforme en divers sels acides, définis et mixtes. La méthode des restes nous permet à la fois de contrôler l'homogénéité de la phase solide et de déterminer la composition des sels formés.

La solubilité du sel neutre augmente avec la concentration sulfurique, passe par un maximum, puis dimi-

nue. Entre la concentration de zéro molécule d'acide par litre et celle d'une demi-molécule, c'est le sel neutre lui-même qui se trouve en équilibre avec la solution ; la droite déterminée par les points représentatifs des restes passe bien par le point qui représente la composition de ce sel. Une confirmation ultérieure de cette conclusion est donnée par le dosage du sel à la baryte par la méthode des conductibilités électriques.

Dans la région de concentration variant d'une demi-molécule d'acide par litre à 2 molécules, les droites bien déterminées (fig. 28, les droites, 2°, 3° et 4°) ne concourent en aucun point de la figure. Nous en concluons à l'existence probable des sels mixtes dont la composition varie avec la concentration sulfurique.

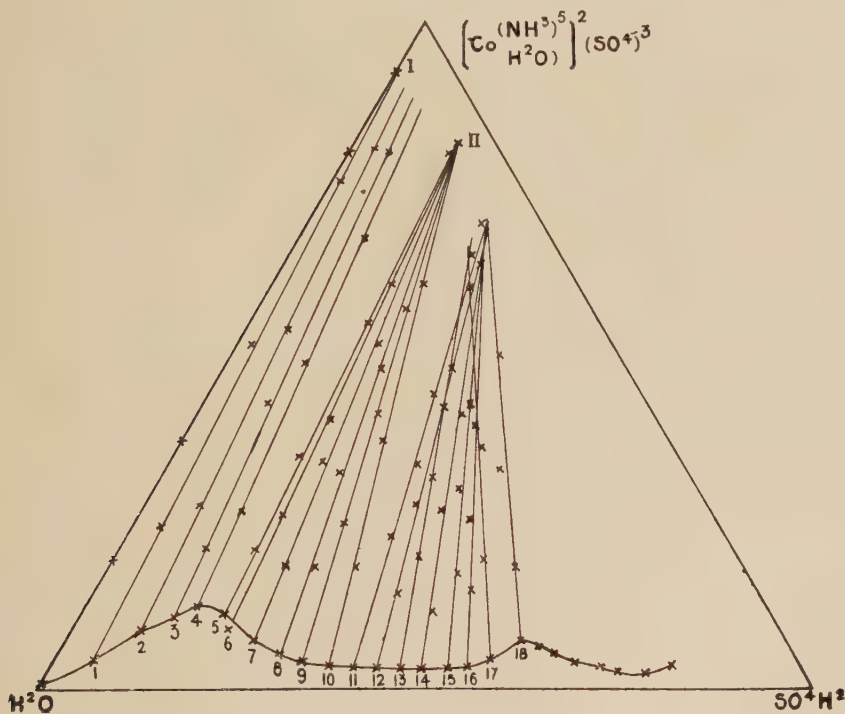
La concentration allant en croissant, la solubilité du sel neutre diminue et en même temps il se forme au sein de la solution un sel défini. Ce fait est traduit par le concours en un point II des 6 droites (fig. 28) déterminées dans cette région. La position du point II correspond à la composition suivante :



C'est la même formule à une molécule d'eau près, qu'a donnée M. Job à un sel qu'il avait préparé. Le dosage à la baryte confirme pleinement cette conclusion.

Dès que la concentration dépasse 4 molécules et demie d'acide par litre, l'équilibre du système devient très long à établir. Comme dans la solution très étendue, les droites, bien déterminées individuellement par les points re-

présentatifs des restes, ne concourent en aucun point (fig. 27). Mais, phénomène curieux, ces droites aboutissent toutes à une région assez restreinte de la figure où se trouvent les points figuratifs des 3 formules en dis-

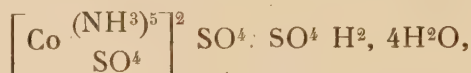


cussion. On est conduit à conclure qu'il existe dans cette région de concentrations des sels mixtes dont les compositions sont voisines de celles des trois formules en question, ceci suffit pour expliquer leur divergence et trancher la question posée.

Enfin, quand la concentration devient très grande, l'équilibre du système ne s'établit plus ; ce fait est tra-

duit par le non-alignement des points représentatifs des restes.

En ce qui concerne le phénomène de désobéissance à la règle des phases qui se produit au cours de la cristallisation spontanée de roséo-pentammine dans sa solution sulfurique, nous avons pu observer la transformation du sel roséo-monoacide en sel purpuréo acide en agitant à la température d'ébullition de l'acétone, les mélanges des cristaux de ces deux sels. Non seulement l'application de la méthode des restes nous a permis de retrouver la formule du sulfate sulfato-pentammine acide



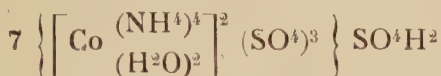
mais la courbe des conductibilités électriques le caractérise aussi.

En étendant au sulfate diaquotétrammonique les recherches effectuées sur le sulfate aquopentammonique, nous avons trouvé les résultats suivants :

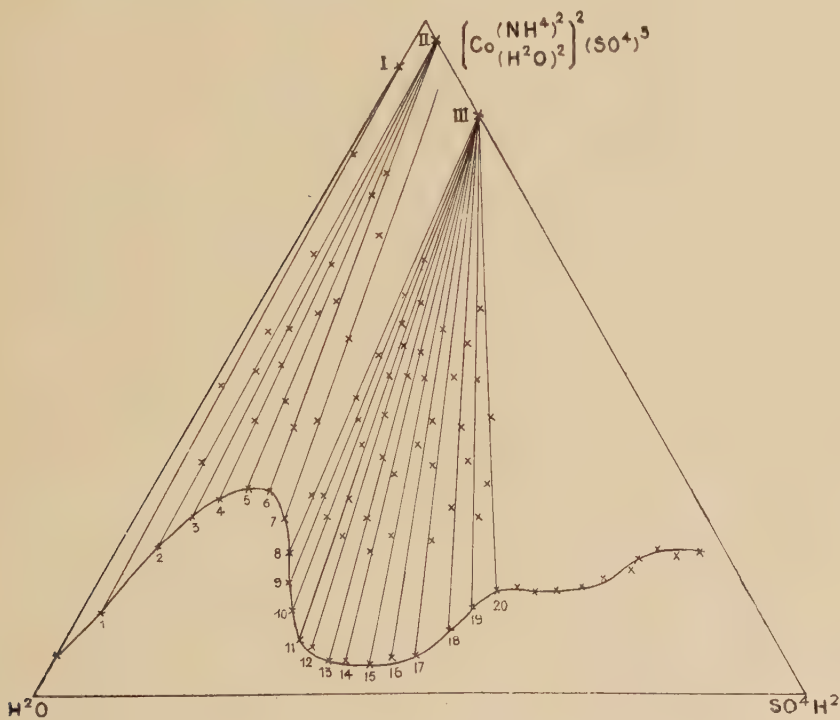
L'allure de la courbe de solubilités ressemble d'une façon frappante à celle des sels de roséopentammine. La phase solide en équilibre avec les solutions de concentrations inférieures à une demi-molécule d'acide par litre, est le sel diroséo lui-même ; la première droite déterminée dans cette région passe par le point I qui représente ce sel (fig. 29).

Dans la région où la concentration varie d'une demi-molécule d'acide par litre à 3 molécules, les 5 droites déterminées (fig. 28) concourent au point II se trouvant sur les côtés « sel-acide » du triangle. Il se forme donc, au lieu des sets mixtes comme dans le cas de pentam-

mine, un seul sel anhydre. La position du point II correspond à la formule



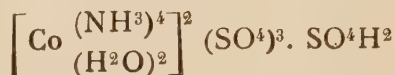
L'existence d'un sel de si grand poids moléculaire, singulière à première vue, est cependant confirmée par les dosages à la baryte de ce sel, effectués sur des quantités de l'ordre de décigramme.



Il vient ensuite un tout petit intervalle de concentrations où on a déterminé une droite ne passant ni par point I ni par point III. On a affaire vraisemblablement au mélange en équilibre des sels I et III, c'est par hasard

que les points s'alignent. D'ailleurs, le quatrième point s'écarte visiblement de la droite tracée.

Enfin, dans l'intervalle de concentration variant de 4 molécules d'acide par litre à dix molécules, on a pu déterminer, malgré le temps très long qu'il a fallu pour l'établissement de l'équilibre, 13 droites qui concourent toutes au point III sur le même côté du triangle que le point II. Le calcul de la composition de ce point nous conduit à attribuer la formule suivante au sel formé :



Le dosage à la baryte confirme, avec une assez bonne approximation, les nombres théoriques correspondant à cette formule.

Quant à la région de concentration dépassant 10 molécules d'acide par litre, le système y évolue avec une lenteur telle qu'on n'a pu attendre jusqu'à l'établissement de l'équilibre.

En résumé :

1° Nous avons étudié systématiquement, par la méthode des restes, les sels acides formés au sein des solutions sulfuriques du sulfate roséo-pentammine et nous avons rectifié les formules de certains sels ;

2° Nous avons étendu les recherches précédentes au sulfate diaquotétrammonique et trouvé deux corps nouveaux qui ont été étudiés avec soin, tant au point de vue de leur composition qu'au point de vue de leur constitution ;

3° Nous avons observé la transformation du sel roséomonoacide en sel purpuréo acide en agitant à la température d'ébullition de l'acétone, les mélanges des cristaux de ces deux sels ; nous avons ainsi démontré que la contradiction qui avait été observée entre le fait et la phase n'est qu'apparente.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9
PREMIÈRE PARTIE	13
<i>Chapitre premier</i>	13
<i>Chapitre II. — Méthode des restes</i>	17
<i>Chapitre III. — Préparations des sulfates CoIII Aquo-</i> <i>pentammonique et Aquotétrammonique. Dosages des</i> <i>ions sulfuriques libres et dissimulés</i>	25
<i>Chapitre IV. — Application de la méthode des conduc-</i> <i>tibilités à l'étude des sulfates de cobaltamines..</i>	31
DEUXIÈME PARTIE. — Etude des sels roséo-pentamines acides en présence de leurs eaux mères	39
<i>Chapitre premier. — Etude du sel roséo-pentammine</i> <i>diacide</i>	39
<i>Chapitre II. — Appareils permettant une étude systéma-</i> <i>tique des sels en équilibre avec leurs eaux mères..</i>	51
<i>Chapitre III. — I. Etude systématique des sulfates roséo-</i> <i>pentammine acide en présence de leur solution sul-</i> <i>furique</i>	55
II. Sels en équilibre avec la solution sulfurique de concentration variant de zéro à deux molécules d'acide par litre	58
<i>Chapitre IV. — Région de concentration où seul le sel</i> <i>roséo-pentammine neutre se trouve en équilibre....</i>	63

<i>Chapitre V.</i> — Transformation du sulfate roséo-pentamine monoacide en sulfate sulfato pentamine acide	71
<i>Chapitre VI.</i> — Sels en équilibre avec la solution sulfurique de concentration variant de quatre molécules et demie d'acide par litre à huit molécules et demie environ	81
<i>Chapitre VII.</i> — Région des concentrations sulfuriques où les équilibres ne s'établissent pas ou s'établissent très difficilement entre les sels et leurs solutions sulfuriques	87
TROISIÈME PARTIE. — Etudes des sulfates diroséotétrammoniques acides en équilibre avec leurs solutions sulfuriques de concentrations croissantes	
<i>Chapitre premier.</i> — Sels roséo-tétrammines en équilibre avec les eaux mères de concentration variant de zéro à trois molécules et demie d'acide sulfurique par litre	93
<i>Chapitre II.</i> — Sulfate diroséo-tétrammine monoacide..	105
<i>Chapitre III.</i> — Région de concentrations sulfuriques où l'équilibre ne s'établit pas entre les sels et les eaux mères	115
CÔNCLUSION	121

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La théorie moderne de la conductibilité des électrolytes

Lu et accepté :

LES MEMBRES DU JURY,
V. GRIGNARD.
J. THOVERT.
M. AUMERAS.

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ
DES SCIENCES DE LYON,
MEMBRE DE L'INSTITUT,
V. GRIGNARD.

Vu et permis d'imprimer

Lyon, le 4 Juillet 1929.

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
GHEUSI.



IMP. BOSC FRÈRES & RIOU

• 42, QUAI GAILLETON •

• • • • • LYON • • • • •



ERRATA

<i>Page</i>	<i>ligne</i>	<i>lire</i>	<i>au lieu de</i>
11	12	si C est	si c'est
20	13	$N_1=0,$	$M_1=0,$
25	3	DIAQUOTÉTRAMMONIQUE	AQUOPENTAMMONIQUE
27	15	$\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{CO}^2 \end{smallmatrix} \right]$	$\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{H}^2 \text{O} \end{smallmatrix} \right]$
29	6	$\text{SO}^4, \text{H}^2 \text{O}$	SO^4, HO^2
42	Les deux dernières lignes de cette page doivent être placées page 45, en tête des tableaux.		
50	6	Benrath	Benrathet
56	24	saturation	situation
78	6	$\text{SO}^4 \text{ } \% = 27,95 \text{ } \%$	$\text{SO}^4 \text{ } \% = 27,8 \text{ } \%$
79	5	au dessous	au dessus
103	7	(fig. 19)	(fig. 18)
125	11	II et III	I et III
129	6	Diaquotétrammonique	Aquotétrammonique
130	12	diaquotétram-	diagnetétram-
